KATALYTISCHE REAKTIONEN AN KOHLENSTOFFEN

Ana R. Colmenares de Rincón

Diss
München
1984

KATALYTISCHE REAKTIONEN AN KOHLENSTOFFEN

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Ana R.Colmenares de Rincón
aus San Cristóbal/VENEZUELA

München 1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-P.Boehm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A.Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 18.04.1984

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1980 bis September 1983 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.-P. Boehm ausgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof.H.P.Boehm danke ich für die Anregungen und Verbesserungsvorschläge bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit, sowie für die finanzielle Unterstützung, die mir die Anfertigung erst ermöglichte.

Der Institution "Gran Mariscal de Ayacucho", Caracas/Venezuela, danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Mein Dank gilt weiter allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof.H.P.Boehm, besonders Herrn Dr.B.Tereczki, für die kameradschaftliche Zusammenarbeit.

" Der Mensch muß bei dem Glauben verharren, daß das Unbegreifliche begreiflich sei; er würde sonst nicht forschen. "

GOETHE

dedicado a Leonardo
y a mis padres

INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsübersicht 1

I. Einleitung

I.1. Struktur von Kohlenstoff 3

I.1.1. Kristalline Modifikationen 3

I.1.2. Parakristalliner Kohlenstoff 4

I.1.2.1. Ruß 5

I.1.2.2. Aktivkohle 8

I.2. Adsorption 10

I.3. Oberflächenverbindungen 11

I.3.1. Oberflächenoxide 11

I.3.2. Stickstoffverbindungen auf der Kohlenstoffoberfläche 13

I.4. Kohlenstoff als Katalysator 15

I.5. Aufgabenstellung 17

II. Experimenteller Teil

II.1. Beschreibung der untersuchten Ausgangssubstanzen 18

II.1.1. Aktivkohle 18

II.1.2. Ruße 18

II.1.3. Ionenaustauscher als Ausgangsstoffe für stickstoffhaltige Verkokungsprodukte 20

II.2. Untersuchungsmethoden und Geräte 21

II.2.1. Messung der spezifischen Oberfläche 21

II.2.2. Analytische Stickstoff-Bestimmung 23

II.2.3. Behandlung mit Gasen 24

II.2.3.1. Umsetzung mit Cyanwasserstoff 24

II.2.3.2. Umsetzung mit Ammoniak 27

II.2.3.3. Umsetzung mit Methylamin 28

II.2.3.4. Thermische Behandlung 28

II.2.3.5. Behandlung mit Butan 29

II.2.3.6. Oxidation der Kohlenstoff-Probe mit Sauerstoff 29

II.2.4. Belegung mit Cu-Phthalocyanin 30

II.2.4.1. Darstellung von Cu-Phthalocyanin 31

II.2.4.2. Belegung des Rußes Corax 3 extr. mit Cu-Phthalocyanin 31

II.2.5. Messung der katalytischen Aktivität 32

II.2.5.1. Oxidation schwefliger Säure 32

II.2.5.1.1. Experimentelle Grundlagen 32

II.2.5.1.2. Versuchsbeschreibung 34

II.2.5.1.3. Berechnung der katalytischen Aktivität 36

II.2.5.2. Oxidation von Oxalsäure 38

II.2.5.2.1. Experimentelle Grundlagen 38

II.2.5.2.2. Versuchsanordnung 40

III. Ergebnisse

III.1. Der Einfluß der thermischen Behandlung des Rußes CK 3 extr. 43

III.2. Der Einluß der thermischen Behandlung der Aktivkohle Eponit extr. 45

III.3.1. Cyanwasserstoff-Behandlung von Corax 3 bei verschiedenen Temperaturen 48

III.3.2. Cyanwasserstoff- und Ammoniak-Behandlung der Ruße und einer Aktivkohle bei 900°C 49

III.3.3. Cyanwasserstoff-Behandlung des oxidierten Rußes Corax 3 58

III.4. Ammoniak-Behandlung der Aktivkohle Eponit mit verschiedenen Reaktionszeiten 71

III.5. Thermische Umsetzung der Stickstoffverbindungen und deren Auswirkung auf die Aktivität 75

III.6. Methylamin-Behandlung von parakristallinen Kohlenstoffen 78

III.7. Kohlenstoff-Abscheidung an stickstoffhaltigen Kohlenstoffen 81

III.8. Vergiftung der Katalysatoren mit organischen Stoffen bei der Oxidation von schwefliger Säure 85

III.8.1. Zusatz von Aceton 85

III.8.2. Zusatz von Alkoholen 90

III.8.3. Zusatz von Nitrobenzol 92

III.8.4. Verlauf der Oxidation von schwefliger Säure in mit organischen Stoffen gesättigten Lösungen 97

III.9. Katalytische Aktivität von dispergiertem Cu-Phthalocyanin auf Kohlenstoff 99

III.10. Oxidation von Oxalsäure 102

III.10.1. Katalytische Aktivität verschiedener Kohlenstoffe bei der Oxalsäure-Oxidation 103

III.10.2. Vergiftungsreaktion 105

III.11. Kohlenstoff aus stickstoffhaltigen Polymeren 107

III.11.1. Verkokung und Behandlung des Anionenaustauschers III 108

III.12. Methanol-Oxidation 112

III.12.1. Versuchsbeschreibung 113

III.12.2. Photometrische Bestimmung von CH_2O 113

III.13. Versuch zur Oxidation anderer organischer Verbindungen 115

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse 116

V. Diskussion der Ergebnisse 122

Literaturverzeichnis

Inhaltsübersicht

Ruße und Aktivkohlen wurden als Katalysator für die Oxidation von schwefliger Säure, von Oxalsäure und von Methanol mit Sauerstoff verwendet. Die katalytische Aktivität der untersuchten Kohlenstoffe wurde durch thermische Behandlung oder durch die Begasung mit stickstoffhaltigen Gasen (HCN, NH_3, CH_3NH_2) bei erhöhter Temperatur beeinflußt.

Bei dem Ruß CK 3 und bei der Aktivkohle Eponit erwies sich 1100°C als optimale Temperatur für die thermische Behandlung. Nach der Begasung mit stickstoffhaltigen Gasen bei 900°C nehmen der Stickstoffgehalt und gleichzeitig die katalytische Aktivität stark zu, d.h. auf der Kohlenstoffoberfläche entstehen Stickstoffverbindungen, die für die Zunahme der katalytischen Aktivität verantwortlich sind.

Die Chemisorption von Cyanwasserstoff bei 900°C verursacht bei porösen Kohlenstoffen eine starke Abnahme der spezifischen Oberfläche. Bei nicht-porösem Kohlenstoff ändert sich die spezifische Oberfläche nur sehr wenig. Der Effekt wird auf Blockierung von Mikroporen bei den porösen Kohlenstoffen zurückgeführt. Die Chemisorption von Stickstoff bei der Ammoniak-Behandlung bei 600° und 900°C erfolgt sehr rasch. Die aufgenommene Menge hängt bei gleicher Temperatur und gleicher Zeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks ab. Im allgemeinen nehmen Aktivkohlen mehr Stickstoff auf als Ruße.

Die Art der Stickstoff-Verbindungen spielt eine wichtige Rolle für die Zunahme der katalytischen Aktivität. Die nachträgliche thermische Behandlung von mit Ammoniak behandelten stickstoffhaltigen Kohlenstoffen verursacht eine Zunahme der katalytischen Aktivität, obwohl der Stickstoffgehalt abnimmt.

Die Zugabe von Fremdstoffen (organische Verbindungen) zu der Lösung von schwefliger Säure hemmt die katalytische Wirkung der Kohlenstoffe auf die Oxidation von schwefliger Säure.

Die Wirkung beruht zum Teil auf der Blockierung der Oberfläche durch Adsorption, zum Teil aber auch auf einer Konkurrenz der organischen Verbindungen um die aktivierte Sauerstoffspezies; daher wirkt iso-Propanol stärker als Aceton.

Aus stickstoffhaltigem Polymer (Anionenaustauscher) hergestellter Kohlenstoff zeigte eine gewisse Aktivität bei der Oxidation von schwefliger Säure, allerdings erst nach Aktivierung durch partielle Verbrennung mit CO_2. Anscheinend sind beim Verkokungsprodukt die Poren zu eng. Nachträgliche Behandlung mit Ammoniak bei 600°C führte zu einer weiteren Aktivitätssteigerung.

Oxalsäure wird an aktiven Kohlenstoffen bei 20°C zu CO_2 oxidiert, allerdings relativ langsam. Noch langsamer verläuft die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß OH-Radikale am Reaktionsmechanismus beteiligt sind.

I. Einleitung

I.1. Struktur von Kohlenstoff

I.1.1. Kristalline Modifikationen

Elementarer Kohlenstoff tritt in der Natur in zwei kristallinen Modifikationen auf: Diamant und Graphit.
Das Kristallgitter des Graphits besteht aus übereinandergelagerten ebenen Kohlenstoffschichten, in denen die Kohlenstoffatome zu Sechsecken der Kantenlänge 1,4210 Å zusammengefügt sind. Die Schichten sind untereinander durch van-der-Waals-Kräfte gebunden und so geordnet, daß ein "Schichtengitter" entsteht (siehe Abb.1).

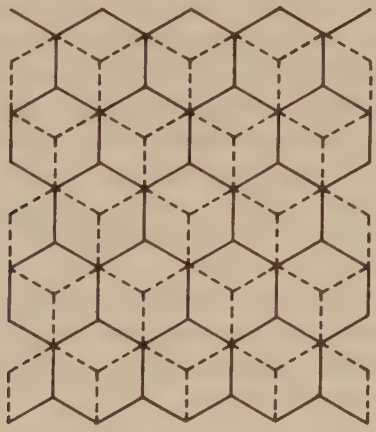


Abb. 1 Sechseckanordnung der Kohlenstoffatome innerhalb einer Ebene des Graphit-Schichtengitters

In den Sechseck-Ebenen ist jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen durch eine homöopolare Bindung verbunden. Das vierte Valenzelektron eines Kohlenstoffatoms ist in einem über die ganze Schicht konjugiertem π-Elektronensystem delokalisiert

(π-Band). Während im Diamantgitter jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch (im Abstand von je 1,54 Å) von vier anderen Kohlenstoffatomen umgeben ist.

Alle übrigen Kohlenstoffsorten zeigen mehr oder weniger große Abweichungen von den kristallinen Idealstrukturen. Bei extremer Fehlordnung sprach man früher von "amorphem" Kohlenstoff. Heute verwendet man Begriffe wie: mikrokristalliner Kohlenstoff, parakristalliner Zustand oder zweidimensionale Ordnung des festen Kohlenstoffs.

I.1.2. Parakristalliner Kohlenstoff

Unter diesem Begriff versteht man wenig geordnete Strukturen, die aber von Graphit abgeleitet sind; sie sind in kleinen Bereichen aus Sechseckschichten von Kohlenstoffatomen aufgebaut. Am leichtesten geht, wegen der schwachen Bindung, die dreidimensionale Ordnung der Schichten verloren. Sie zeigen bei Röntgenuntersuchungen nur eine zweidimensionale Periodizität (Kreuzgitterreflexe) und (001)-Reflexe aus der parallelen Schichtfolge; turbostratische Ordnung.

Parakristalline Kohlenstoffe (Pyrokohlenstoff, Koks, Ruß, Aktivkohle) entstehen durch Pyrolyse oder unvollständige Verbrennung organischer Verbindungen. Die vielen verschiedenen Arten von Ausgangssubstanzen und die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen spiegeln sich in der Struktur des resultierenden Kohlenstoffs wieder.

Da in der vorliegenden Arbeit Ruße und Aktivkohlen als Katalysatoren bei Oxidations-Reaktionen Verwendung fanden, soll in diesem Kapitel über ihre Struktur, Herstellung und Eigenschaften gesprochen werden.

I.1.2.1. Ruß

Unter Ruß versteht man feinteiligen, elementaren Kohlenstoff, der sich durch Verbrennung oder durch thermische Spaltung kohlenwasserstoffhaltiger Materialien bildet. Neben Kohlenstoff enthalten Ruße je nach den Herstellungsbedingungen wechselnde Mengen Sauerstoff, Wasserstoff und geringe Gehalte an Schwefel und Stickstoff (1).

Mit der Anwendung der Röntgenbeugung erkannte man, daß Ruße nicht amorph sind, wie man früher meinte, sondern daß sie aus Schichten des Graphitgitters bestehen, die parallel gestapelt aber regellos gegeneinander verschoben und verdreht sind. Warren (2) bezeichnet diese Strukturen als "turbostratisch". Im Röntgenbeugungsbild treten nur die Basisreflexe (001) und zweidimensionale Kreuzgitterinterferenzen (hk) auf. Aus der Verbreiterung der Röntgenreflexe schloß man, daß die kohärent streuenden Schichtpakete sehr klein sind, z.B. eine mittlere Höhe von 15 - 30 Å und einen mittleren Durchmesser von 20 - 30 Å besitzen. Der Schichtabstand ist gegenüber Graphit (3,354 Å) auf 3,5 bis 3,6 Å vergrößert. Die Schichten sind mehr oder minder parallel zueinander angeordnet, aber häufig durch Knicke und Falten gestört, deshalb kann man nicht von Kristallen sprechen, sondern sie werden nach Hosemann (3,4) als parakristalline Kohlenstoffe bezeichnet.

Neuere Untersuchungen durch Röntgenbeugung bestätigen, daß Ruße aus relativ großen Schichten des Graphitgitters bestehen (5) und daß der Schichtbastand in relativ weiten Grenzen variiert (6).

Durch hochauflösende Elektronenmikroskopie wurde in den letzten Jahren dieses Bild von der Struktur der Ruße bestätigt.

Ruße bestehen aus kugelförmigen Teilchen, in denen Kohlenstoffschichten konzentrisch um einen oder mehrere Kondensationskeime gelagert sind und wobei die Ordnung mit wachsender Entfernung vom Zentrum der Teilchen besser wird. Die Schichten sind in

der Nähe der Oberfläche parallel zur Oberfläche geordnet (Abb. 2). Die Rußteilchen sind sozusagen in die Kohlenstoffschichten eingewickelt (7,8). Diese Textur der Kohlenstoffschichten in den Rußteilchen wurde als "Primärstruktur" bezeichnet; sie hängt von dem Herstellungsprozeß ab.

Abb. 2 Struktur von Rußteilchen

Diese kugelförmigen Teilchen lagern sich zu kettenförmigen oder traubenartigen Gebilden zusammen, man spricht von der "Sekundärstruktur" der Ruße (9).

Bei der Pyrolyse organischer Verbindungen entstehen neben Kohlenstoff auch relativ kleine, bei hoher Temperatur flüchtige Moleküle von kondensierten Aromaten, die während der Abkühlungsphase an der Rußoberfläche adsorbiert werden (10). Bei der Extraktion von Rußen mit heißem Xylol oder Benzol konnten oft erhebliche Mengen an löslichen Stoffen nachgewiesen werden. Der Extrakt ist meistens intensiv gelb gefärbt und fluoresziert im ultravioletten Licht. Die Extrakte enthielten unter anderem Pyren, 3,4-Benzpyren, Fluoranthen und Coronen (11).

Herstellung von Rußen (1)

Nach dem Herstellungsverfahren unterscheidet man Verbrennungsruße und Spaltruße. Verbrennungsruße werden durch unvollständige Verbrennung von gasförmigem, flüssigem oder festem kohlenwasserstoffhaltigem Material, Spaltruße durch thermische Zersetzung von Erdgas und Acetylen hergestellt.

Flammruß-Verfahren

Flüssige oder feste Rohprodukte der Steinkohlenteer-Aufarbeitung (Rohnaphthalin, Anthracenöl und Anthracenölrückstände) sowie hochsiedende Kohlenwasserstoffe der Erdölraffination werden in besonders konstruierten Öfen unter beschränktem Luftzutritt verbrannt und der Ruß in großräumigen Kammern niedergeschlagen.

Herstellung von "Deutschem Gasruß"

In Deutschland wurde ein Verfahren zur Herstellung von Rußen für die Kautschukindustrie entwickelt, bei dem Steinkohlenteerprodukte z.B. Rohnaphthalin, Anthracenöl oder Anthracenölrückstände verarbeitet werden. Das Verfahren besteht darin, daß die Steinkohleprodukte unter definierten Bedingungen in einem Trägergasstrom verdampft und in einer Vielzahl relativ kleiner Diffusionsflammen verbrannt werden. Die Flammen schlagen gegen eine wassergefüllte, langsam rotierende Hohlwalze. Früher wurde auf prinzipiell ähnliche Weise aus Erdgas der Channel Black hergestellt.

Furnace-Verfahren

Erdgas oder mit Dämpfen höherer Kohlenwasserstoffe angereichertes Erdgas wird in Öfen in großen Flammen verbrannt. Gas und Luft treten abwechselnd durch eine Vielzahl von Schlitzen aus. Das Verhältnis Gas-Luft ist gut kontrolliert, um eine vollständige Verbrennung zu vermeiden. Die rußführenden Abgase werden in einem Turm vor der Abscheidung auf ca. 200°C abgekühlt. Alternativ werden hauptsächlich aus hochsiedenden Fraktionen der Erdöl-Raffination bestehende Öle ent-

weder unter hohem Druck durch enge Düsen in den Verbrennungsraum eingespeist, oder mit Gas oder Luft oder einem Gemisch von beiden in Düsen vernebelt.

Spaltruß-Verfahren

Spaltruße werden durch vollständige thermische Zersetzung von niedrigen, gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Sauerstoff hergestellt. Als Rohstoffe verwendet man Erdgas oder Acetylen. Die Spaltung von Erdgas erfolgt endotherm, diejenige von Acetylen stark exotherm. Die Verfahrensweise und Apparaturen zur Spaltung der beiden Gase unterscheiden sich deshalb ebenso wie die gewonnenen Ruße wesentlich voneinander.

Bei der Herstellung von Spaltrußen aus Erdgas wird zunächst zum Aufheizen der Ofenräume ein Erdgas/Luft-Gemisch verbrannt. Nachdem sie eine Temperatur zwischen 900 - 1400°C erreicht haben, wird die Luftzufuhr abgeschaltet und reines Erdgas gespalten. Die Temperatur des Ofens fällt wegen des Energieverbrauchs der endothermen Reaktion während des Produktionszyklus ab und es wird eine neue Heizperiode begonnen. Die Spaltprodukte (Ruß und nahezu reiner Wasserstoff) werden durch Einspritzen von Wasser gekühlt und der Ruß in einer Abscheideanlage abgetrennt.

Bei der Herstellung von Spaltrußen aus Acetylen unterhält sich die Reaktion von selbst durch die freiwerdende hohe Reaktionswärme. Nur zum Start der Reaktion heizt man den Spaltraum durch Verbrennen eines Acetylen/Luft-Gemisches auf Spalttemperatur (ca. 800°C) vor.

I.1.2.2. Aktivkohle

Unter Aktivkohle in engerem Sinn versteht man hochporöse Kö- per mit hohem Kohlenwasserstoffgehalt und sehr großer innerer Oberfläche, die sich durch hohes Adsorptionsvermögen auszeichnen (12).

Aktivkohlen bestehen ähnlich wie die Ruße aus kleinen "Graphitkristalliten", die nur zu Aggregaten von etwa 20 Å Größe zusammengewachsen sind (13). Sie bilden miteinander in einem sehr lockeren "porösen" Gerüst, die sichtbaren Körnchen. Adsorptionsmessungen mit Stickstoff ergeben scheinbare spezifische Oberflächen von 500 - 1800 m^2/g. Solche Oberflächengrößen haben oft nur theoretische Bedeutung. Bei katalytischen Reaktionen an der Kohlenstoffoberfläche ist häufig vor allem die Außenoberfläche der porösen Körper wirksam, die innere Oberfläche ist bei Diffusion nur teilweise beteiligt.

Im allgemeinen besitzen Aktivkohlen drei Haupttypen von Poren:

a) Makroporen mit $r > 100$ Å
b) Mesoporen (Übergangsporen) mit 10 Å $< r < 100$ Å
c) Mikroporen mit $r < 10$ Å

Zur Herstellung von Aktivkohle sind fast alle kohlenstoffhaltigen Materialien geeignet. Für die technische Herstellung werden vor allem Holzabfälle, Holz oder Holzkohle, Braunkohle oder Torf verwendet. Bei der Herstellung müssen die Nichtkohlenstoffbestandteile weitgehend entfernt sowie meist auch ein Teil der kohlenstoffhaltigen Substanzen verbrannt werden, um dadurch ein zerklüftetes kohlenstoffreiches Gerüst mit zahlreichen Poren zu erzeugen (12).

Durch Aktivierung mit Gasen oder Chemikalien wird eine zusätzliche Auflockerung des Kohlenstoffgerüstes herbeigeführt.

Eine Gasaktivierung wird durch Nachbehandlung des verkohlten Materials mit sauerstoffhaltigen Gasen wie Wasserdampf oder CO_2 bei 800°C bis 1000°C durchgeführt.

Bei der Aktivierung mit Chemikalien werden z.B. Torf oder Holz mit Lösungen deshydratisierend wirkender Substanzen z.B. Zinkchlorid getränkt und anschließend erhitzt. Das $ZnCl_2$ sorgt dafür, daß bei der thermischen Behandlung das Kohlenstoffgerüst erhalten bleibt.

In Abhängigkeit von der Herstellungsart, weniger vom Ausgangs-

material, enthalten die meisten Aktivkohlen 80 - 95% Kohlenstoff; der Rest ist Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und mineralische Bestandteile, besonders Kieselsäure, Alkali- und Erdalkaliverbindungen. Der Gehalt an Sauerstoff kann zwischen 0,5 und 15% betragen (12).

I.2. Adsorption

An der Oberfläche eines kristallinen Festkörpers ist die dreidimensionale periodische Anordnung der Atome unterbrochen. Man kann die Oberfläche deshalb als extreme Gitterstörung betrachten. Diese Atome können ihre Valenzen nicht mehr völlig untereinander absättigen. Die übrigbleibenden "freien Valenzen" sind reaktionsfreudig, so daß die Oberfläche die starke Tendenz zeigt, mit Molekülen aus dem umgebendem Gasraum in Wechselwirkung zu treten. Die gleiche Überlegung wie bei Kristallen gilt auch bei amorphen Festkörpern, die ja in kleinen Bereichen eine quasikristalline Nahordnung zeigen.

Je nach Art der Bindung der Gasmoleküle (Adsorptiv) an die Festkörperoberfläche (Adsorbens) unterscheidet man zwischen physikalischer und chemischer Adsorption.

Physikalische Adsorption kommt hauptsächlich durch die Wirkung von schwachen Kräften zwischen der Oberfläche des Festkörpers und den Molekülen des Adsorptivs zustande. Diese Kräfte ähneln den zwischen Molekülen herrschenden van-der-Waals-Kräften. Sie sind nicht gerichtet und weitgehend unspezifisch. Der Vorgang erfolgt rasch und führt zur Bildung mehrerer Schichten.

Die Chemiesorption ist im Gegensatz zur physikalischen Adsorption das Ergebnis wesentlich stärkerer Bindungskräfte, die in ihrer Stärke mit denen chemischer Bindungen verglichen werden können. Die Chemiesorption kann nicht weiter als bis zur vollständigen Belegung der Oberfläche mit einer Monoschicht gehen. Ein Beispiel von Chemiesorption ist das System Sauerstoff/Kohlenstoff bei Raumtemperatur. Die Umkehrung der

Adsorption (Physisorption oder Chemisorption) bezeichnet man als Desorption. Wenn ein chemisorbiertes Gas entfernt werden soll, dann muß die feste Phase im Hochvakuum auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Oft gewinnt man bei dieser Operation das Adsorptiv in chemisch veränderter Form zurück. So läßt sich, z.B. der bei 25°C an Kohlenstoff chemisorbierte Sauerstoff nur noch teilweise desorbieren; beim Erhitzen (ab 300°C) und Abpumpen entstehen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (14).

I.3. Oberflächenverbindungen

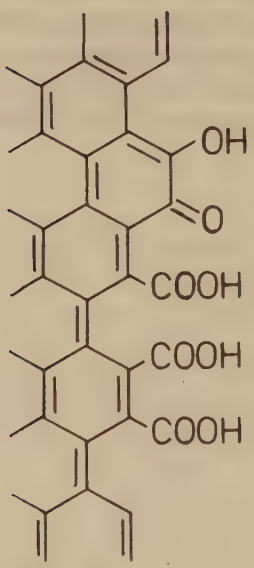
I.3.1. Oberflächenoxide

Da die Kohlenstoffoberfläche meistens mit einer Oberflächenoxidschicht bedeckt ist, ist anzunehmen, daß an den Reaktionen zwischen verschiedenen Reaktanten und der Kohlenstoffoberfläche die Oxid-Gruppen beteiligt sind. Man kann durch die Oxidation, je nach der verwendeten Methode, die Zahl der basischen oder sauren Oberflächenoxide vergrößern und ihren Einfluß auf die verschiedenen Nachbehandlungen der Kohlenstoffoberfläche untersuchen.

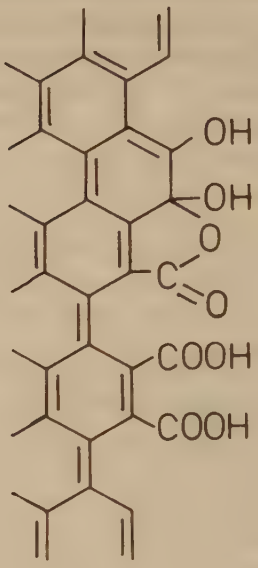
Saure Oberflächenoxide verschiedener Acidität entstehen wenn der Kohlenstoff unter Luftzutritt oder mit Sauerstoff bei Temperaturen von 300° bis 500°C erhitzt wird (15). Oxidation mit gelösten Oxidationsmitteln (Naß-Methode) bei oder unter Raumtemperatur z.B. mit Kaliumpermanganatlösung, mit salpetriger Säure oder mit Nitriersäure führt zur Bildung saurer Oberflächenoxide, außerdem wird bei den beiden letztgenannten Behandlungen etwas Stickstoff auf der Kohlenstoffoberfläche chemisorbiert. Papirer und Guyon (16) haben mit Nitriersäure den Ruß Spheron 6 (Channel Black) oxidiert und fanden dabei eine Zunahme des Stickstoffgehalts.

Durch Adsorption verschieden starker Basen konnten mehrere funktionelle Gruppen quantitativ erfaßt werden (17,18). Es wurden freie sowie laktolartig gebundene Carboxylgruppen,

phenolartige Hydroxylgruppen und Carbonylgruppen nachgewiesen.



offene Form



Laktol-Form

Abb. 3 Modell der sauren Gruppen an der Kohlenstoffoberfläche

Oberflächenoxide mit basischem Charakter entstehen, wenn der Kohlenstoff durch Aufheizen bei 1000°C unter Vakuum oder unter Inertgas von allen Oberflächenverbindungen befreit wird, und dann bei Raumtemperatur mit Sauerstoff in Berührung kommt. Quantitativ lassen sich diese Gruppen durch Adsorption von verdünnter Salzsäurelösung bestimmen (19). Boehm und Voll (20) schlugen für die basischen Oberflächenoxide pyronartige Struktur vor (siehe Abb. 4).

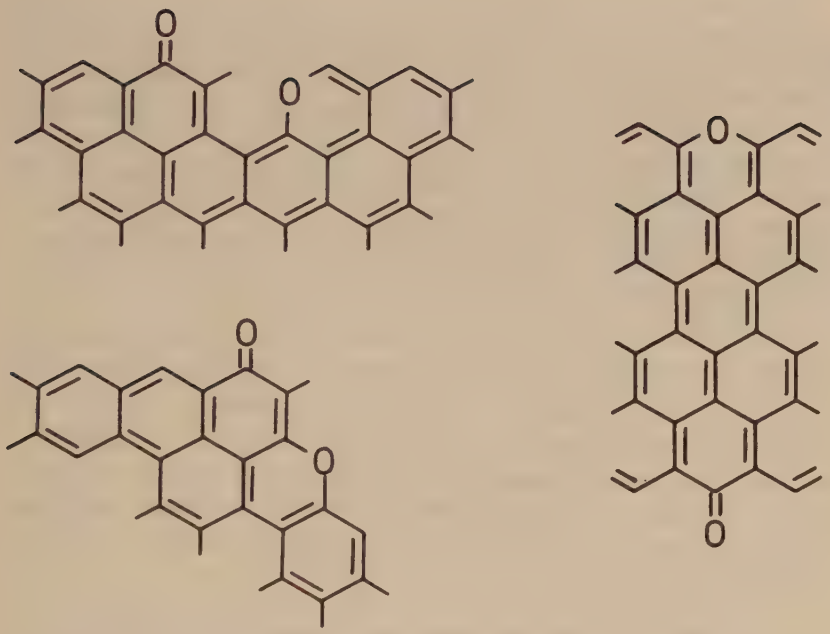


Abb. 4 Modell basischer Oberflächenoxide auf Kohlenstoff

Je nach Behandlung kann der gleiche Kohlenstoff überwiegend saure oder basische Oberflächenoxide besitzen.

I.3.2. Stickstoffverbindungen auf der Kohlenstoffoberfläche

Beim Studium der Literatur stellt man fest, daß die katalytische Eigenschaft der parakristallinen Kohlenstoffe nicht nur von der Größe der spezifischen Oberfläche abhängig ist, es gibt auch andere Faktoren, z.B. Stickstoffverbindungen auf der Kohlenstoffoberfläche, die vor allem bei Oxidationsreaktionen die sauerstoffübertragende Wirkung des Kohlenstoff beeinflußen können (21).

Eine bekannte Methode, um Stickstoffverbindungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs zu erzeugen, ist die Reaktion von stickstoffhaltigen Gasen mit Kohlenstoff unter bestimmten Bedingungen. Früher hatten van der Ley und Wibaut (22) kristalline und parakristalline Kohlenstoffe mit Ammoniak oder Dicyan bei höheren Temperaturen behandelt. Sie fanden, daß Aktivkohle Stickstoff aufnahm, Graphit und Diamant aber nicht. Sie schlossen daraus, daß Stickstoff an die ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden sein muß.

Hofmann (23) und Studebaker (24) beobachteten, daß Kohlenstoff mit sauren Oberflächenoxiden unter bestimmten Bedingungen mit Ammoniak unter Aufnahme von Stickstoff reagiert, aber trotzdem keine basischen Aminogruppen nachgewiesen werden konnten. Da das Röntgenbild des Kohlenstoffs keine bemerkbare Änderung erfuhr, muß die Bildung an der Oberfläche der Kohlenstoffkristallite erfolgt sein.

Boehm und Voll (20) wiesen nach, daß bei der Herstellung von basischen Oberflächenoxiden auf Kohlenstoff in Gegenwart von gelöstem Ammoniumchlorid zugleich Stickstoff an der Oberfläche chemisorbiert wird. Bei der Umsetzung von Kohlenstoff mit Methylamin, Dimethylamin oder Pyridin nahm der Kohlenstoff Stickstoff auf, aber in geringem Ausmaß. Weitere Untersuchungen dieser Autoren (20) deuteten an, daß der ätherartig gebundene Sauerstoff der basischen Oberflächenoxide sich mit Ammoniak gegen Stickstoff austauschen läßt. Der gebundene Stickstoff ist nicht hydrolisierbar und reagiert basisch:

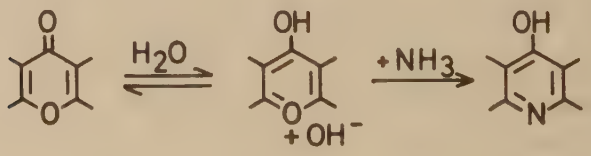


Abb. 5 Schematische Darstellung der Umsetzung von basischem Oberflächenoxid mit Ammoniak

B.Tereczki (25) fand, daß durch die Behandlung der Ruße und Aktivkohlen mit stickstoffhaltigen Substanzen (salpetrige Säure bei Raumtemperatur, Ammoniak oder Kaliumcyanid bei hoher Temperatur) Stickstoffverbindungen auf der Oberfläche entstehen können. Die Stickstoffverbindungen wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Nitro-Gruppen, Säure-Amid-Gruppen und pyridinartig gebundener Stickstoff ließen sich nachweisen. Besonders interessant war, daß durch die Ammoniakbehandlung bei höheren Temperaturen die katalytische Aktivität des Kohlenstoffs (bei Oxidationsreaktionen) erhöht wurde. Die katalytische Aktivität stieg parallel mit dem Gehalt von pyridinartig gebundenem Stickstoff.

I.4. Kohlenstoff als Katalysator

Die aktiven Eigenschaften der Oberfläche von Kohlenstoff zeigen sich nicht nur in dem bedeutendem Adsorptionsvermögen, sondern auch in seiner Wirksamkeit als Katalysator bei chemischen Reaktionen. Es ist darum neben dem Adsorptionsvermögen besonders die katalytische Aktivität bei zahlreichen Reaktionen untersucht worden.

Typische Reaktionen, die von Kohlenstoff katalysiert werden, sind die Synthese von Sulfurylchlorid aus Schwefeldioxid und Chlor, von Phosgen aus Kohlenmonoxid und Chlor, die Synthese von Bromwasserstoff aus seinen Elementen, die Zersetzung von Wasserstoffperoxid, die Oxidation von Schwefelwasserstoff, die Oxidation von Schwefeldioxid mit Sauerstoff und die Oxidation von organischen Stoffen mit Sauerstoff, z.B. von Oxalsäure.

Beim Studium der Literatur stellt man fest, daß nicht alle Kohlenstoffsorten gleich gut als Katalysatoren geeignet sind, das ist nicht nur eine Frage der spezifischen Oberflächen, sondern auch der Natur des Kohlenstoffs.

Die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen ist zur Bestimmung der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlen-

stoffe geeignet. Die Reaktion läuft an Kohlenstoff ab 150°C ab (26). Hofmann (27) fand, daß die katalytische Aktivität von Glanzkohlenstoff (Pyrokohlenstoff) in der Größenordnung der Aktivität der besten Aktivkohlen liegt. Acetylenruß, Ceylongraphit und Retortengraphit zeigten hingegen eine schwache Aktivität. Später wies Hofmann nach, daß aktivierte Kohlenstoffe (durch langsame Oxidation mit Kohlendioxid bei 950°C) eine große katalytische Aktivität besitzen (28). Die Aktivität der Ruße wurde von Boehm et al. (29) untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß unbehandelte Ruße viel höhere katalytische Aktivität besaßen als graphitierte Ruße. Sie nahmen an, daß die Oberflächenverbindungen dieser Ruße die Bromwasserstoff-Bildung besser katalysieren als die reine Kohlenstoffoberfläche.

Der Zerfall von Wasserstoffperoxid an Kohlenstoffoberflächen ist von vielen Autoren untersucht worden. Smith, Miles und Watkins (30) untersuchten den Zerfall an einer sehr reinen Zuckerkohle und fanden, daß die Reaktion in saurer Lösung langsamer abläuft als in neutraler oder alkalischer Lösung. Sie schlossen daraus, daß die Reaktion in saurer und in alkalischer Lösung nach verschiedenen Mechanismen abläuft. Puri und Kalra (31) fanden, daß Aktivkohlen und Ruße den Zerfall umso stärker beschleunigen, je basischer die Oberfläche ist.

Rideal und Wright (32) untersuchten die Oxidation von Oxalsäure in Gegenwart von Zuckerkohle und den Einfluß der Oxalsäurekonzentration und des Sauerstoffpotential-Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Kurth (33) fand einen starken Einfluß des pH-Wertes der Lösung auf die katalytische Aktivität der Aktivkohlen.

Die Oxidation von schwefliger Säure bietet eine Möglichkeit auf experimentell einfache Weise die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe zu untersuchen. Kurth (33) bestimmte den Einfluß der thermischen Behandlung auf die katalytische Aktivität einer Aktivkohle. Tereczki (25) fand für eine gute katalytische Aktivität die Nachbehandlung der Aktivkohlen und

und Ruße mit gasförmigen Ammoniak als besonders wirksam.

In Zusammenhang mit dem Mechanismus der von Kohlenstoff katalysierten Reaktionen wurden verschiedene Theorien aufgestellt. Sie basieren auf den elektronischen, strukturellen und den Oberflächen-Eigenschaften des Kohlenstoffs. Aber ein endgültiger Mechanismus konnte noch nicht aufgestellt werden.

I.5. Aufgabenstellung

In der hier vorleigenden Arbeit sollte die katalytische Aktivität verschiedener Ruße und Aktivkohlen in Abhängigkeit von ihrer Behandlung untersucht werden. Von besonderem Interesse war dabei der Einfluß von chemisorbiertem Stickstoff durch die Cyanwasserstoff-Behandlung auf die katalytische Aktivität des Kohlenstoffs bei der Oxidation von schwefliger Säure.

Um den Einfluß der Adsorption auf der Kohlenstoffoberfläche zu untersuchen, wurden Fremdstoffe bei der Oxidation von schwefliger Säure zugesetzt.

II. Experimenteller Teil

II.1. Beschreibung der untersuchten Ausgangssubstanzen

II.1.1. Aktivkohle

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Aktivkohlen verwendet: "Anthralur Sta" und "Eponit BEN".

"Anthralur Sta", bezogen von der Firma Lurgi, Frankfurt a.M., wurde einige Tage mit konzentrierter Salzsäure am Rückfluß gekocht und anschliessend mit Wasser chloridfrei gewaschen. Das extrahierte Präparat wurde immer vor jeder weiteren Behandlung über Nacht bei 300°C im Hochvakuum (10^{-4} - 10^{-5}Torr) entgast.

"Eponit BEN" von der Firma Degussa wurde wie Anthralur gereinigt und ebenfalls bei 300°C über Nacht im Hochvakuum entgast.

II.1.2. Ruße

Corax 3, ein Furnace Black der Firma Degussa und CK 3, ein Gasruß der Firma Degussa, wurden mehrere Tage mit Xylol und anschließend mit Ehter extrahiert (wobei sich das Extraktionsmittel gelb färbte); das extrahierte Präparat wurde immer vor jeder weiteren Behandlung im Hochvakuum bei 300°C entgast.

Es wurde auch ein Acetylenruß verwendet: Anacarbon. Der Ruß Anacarbon wurde bereits gereinigt (mit Xylol/Ether) übernommen. Er wurde ebenfalls bei 300°C im Hochvakuum über Nacht entgast.

Die nachstehenden Tabellen geben einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffe.

Tabelle 1

Verwendete Kohlenstoffe

Bezeichnung	Typ	Bezugs-quelle	Reinigung mit	Kurzbe-zeichnung
CK 3	deutscher Gasruß (ähnlich wie Channel black)	DEGUSSA	Xylol/ Ether	CK 3 extr.
Corax	Furnace black	DEGUSSA	Xylol/ Ether	Cor. extr.
Anacarbon	Acetylenruß	Farben-fabriken Hostmann u. Steinberg, Celle	Xylol/ Ether	Anac. extr.
Anthralur Sta	Aktivkohle (weitporig, aus Torf hergestellt)	LURGI	HCl/H_2O	Anthr. extr.
Eponit BEN	Aktivkohle (weitporig, aus Holzkohle hergestellt)	DEGUSSA	HCl/H_2O	Epon. Extr.

Tabelle 2

Elementaranalysen und spezifische Oberflächen der Kohlenstoffe

Kohlenstoff	spez. OF (m^2/g)	C%	H%	O%	N%	S%	Asche %
CK 3 nach (34)	96	96,0	1,1	2,4	0,1	0,4	0,02
Corax 3 nach (34)	78	98,0	0,40	0,6	0,3	0,27	0,2
Anthr. extr.	684	85,6	0,76		0,9		2,0
Epon. (roh)	706	92,3	1,16		0,5		
Anac.	98	99,9					

II.1.3. Ionenaustauscher als Ausgangsstoffe für stickstoffhaltige Verkokungsprodukte

Als Ionenaustauscher werden wasserunlösliche hochpolymere Polyelektrolyte verwendet, die elektrische geladene aktive Gruppen in dem Gerüst (Matrix) enthalten. Ionenaustauscher klassifiziert man je nach Beschaffenheit der aktiven Gruppen in Kationenaustauscher und Anionenaustauscher.

Die schwach basischen Anionenaustauscher enthalten in der Regel primäre Basen, die mäßig basischen sekundären und tertiären Basen und die stark basischen quarternären Basen als aktive Gruppen, z.B. Vinylbenzyl-trimethylammonium-Polymere (35,36).

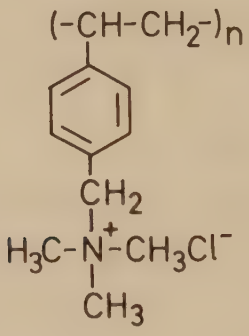


Abb. 6 Anionenaustauscher (schematisch)

In dieser Arbeit wurde ein Anionenaustauscher (vertrieben von der Firma Merck) verwendet: Ionenaustauscher III, (stark basischer Anionenaustauscher).

II.2. Untersuchungsmethoden und Geräte

II.2.1. Messung der spezifischen Oberfläche

Die Bestimmung der Oberflächengröße feinteiliger Stoffe ist auf den verschiedenen Gebieten der Technik von großer Bedeutung, so z.B. zur Kennzeichnung der Eigenschaften von Adsorbentien, Katalysatoren, Pigmenten, Füllstoffen usw..

Zur Messung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern gibt es verschiedenartige Methoden, wie z.B. die mikroskopischen Verfahren, die röntgenographischen Methoden, die Strömungsmethoden und die Adsorptionsmethoden. Von den genannten Verfahren haben sich die Adsorptionsmethoden als die besten erwiesen. Die Oberflächengröße wird durch Stickstoff-Adsorptionsisothermen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt (37). Die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 °K) gemessenen Adsorptionsisothermen werden nach der BET-Gleichung ausgewertet:

$$\frac{p/p_o}{V_{ad}(1 - p/p_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_o}$$

V_{ad}: ads. Gasvolumen bei Standardbedingungen (NTP)
V_m : ads. Gasvolumen der Monoschicht (NTP)
P : Gleicgewichtsdampfdruck des Adsorptivs
P_o : Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorptionstemperatur
C : Konstante, abhängig von der Adsorptionswärme in der Monoschicht

Für nicht poröse oder makroporöse Stoffe (z.B. Ruße und manche Aktivkohlen) bekommen die Adsorptionsisothermen eine S-Form, die als Typ II (38) bezeichnet wird.

Wenn $\frac{p/p_o}{V_{ad}(1 - p/p_o)}$ gegen p/p_o aufgetragen wird, ergibt sich

im Bereich p/p_o = 0,05 . . . .0,3 eine Gerade. Aus der Steigung der Geraden und aus dem Ordinatenabschnitt werden das Monoschichtvolumen V_m und die Konstante C bestimmt. Der Platzbedarf eines Stickstoff-Moleküls wurde aus der Dichte des flüssigen Stickstoffs zu 16,2 $Å^2$ abgeschätzt.

In der Praxis haben die Adsorptionsmethoden den Nachteil, daß die Messungen der Adsorptionsisothermen langwierig sind und die Verwendung einer Hochvakuum-Apparatur erfordern. Zur Vereinfachung des Meßverfahrens sind im Laufe der Zeit Vorschläge gemacht worden.

Haul und Dümbgen(39) haben zur Messung von Oberflächengrößen eine Methode ausgearbeitet, die auf dem BET-Verfahren basiert. Die Vereinfachung besteht darin, daß die Adsorptionsmessung auf einen einzigen Meßpunkt beschränkt wird und daß keine Vakuum-Apparatur benötigt wird; stattdessen wird die Probe im erhitzten Stickstoffstrom gespült.

Als für diese Methode entwickelte Apparatur wurde in dieser Arbeit das "Areameter" der Firma Ströhlein verwendet. Das Gerät besteht hauptsächlich aus zwei gleich großen Glasgefässen und einem Differential-Manometer. Zur Messung der Oberflächengröße wurde die eingewogene Probe in einem Adsorptionsgefäß bei strömendem Stickstoff über Nacht erhitzt. Kurz vor der Messung wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Das zweite gleich große Gefäß, das mit Stickstoff von demselbem Druck gefüllt ist, dient als Vergleichsvolumen. Beide Gefäße wurden dann in flüssigem Stickstoff abgekühlt. Aus der Druckdifferenz zwischen den Gefäßen, die an einem Differentialmanometer abgelesen wird, ergibt sich das von der Probe adsorbierte Stickstoffvolumen. Als Manometerflüssigkeit wurde angefärbter Dibutylphthalat verwendet. Aus diesen Meßdaten kann man die spezifische Oberfläche durch eine Rechnung erhalten:

$$S_g = \frac{A \cdot \Delta h}{m}$$

S_g: Spezifische Oberfläche (m^2/g)
Δh: Höhendifferenz der Manometersäule (mm)
m : Probeneinwaage (g)
A : Faktor, die Größe des Faktors ist abhängig von dem bei der Messung herrschendem Atmosphärendruck und von der Druckdifferenz am Differential-Manometer (Δh). Er wird aus einem dem Areameter beigegebenem Nomogramm abgelesen.

II.2.2. Analytische Stickstoffbestimmung

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach der Methode von Kjeldahl (40). Diese Methode beruht darauf, daß die Probe in konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen wird und aus der dabei gebildeten Ammoniumverbindung durch Zugabe von Natronlauge Ammoniak freigesetzt wird.

Zum Aufschluß der Probe wurden ca. 25 - 35 mg des Präparats, ca. 5ml konzentrierte Schwefelsäure (speziell für Stickstoffbestimmung), eine Spatelspitze von Selen-Reaktionsgemisch (Merck) als Katalysator und einigen porösen Quarzstückchen in einen Kjeldahlkolben eingesetzt. Man erhitzt vorsichtig, bis die Mischung schwach siedet und der anfänglich schwarze Kolbeninhalt allmählich braun und schließlich farblos wird. Aktivkohlen wie Anthralur und Eponit gehen innerhalb von 1 - 2 Stunden in eine klare Lösung über. Bei Rußen wie CK 3 und Corax dauert es länger (4-7 Stunden). Der Ruß Anacarbon ist dagegen nicht aufschließbar.

Bei dieser Behandlung wird der Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert und der gebundene Stickstoff quantitativ in NH_4HSO_4 umgewandelt. Der so als Ammoniumsalz vorliegende Stickstoff wurde in einer Kjeldahl-Apparatur (aus Jenaer Glas) mit 33%-iger Alkalilauge erhitzt:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Der Ammoniak wurde mit Wasserdampf in eine Vorlage übergetrieben, die 10 ml 0,01N Salzsäure und einige Tröpfchen Mischindikator enthielt. Durch ihre Rücktitration mit 0,01N Natronlauge läßt sich die Menge des Stickstoffs bestimmen. Von jeder Probe wurden mehrere Bestimmungen durchgeführt. Die Werte sind in mMol/g ausgedruckt.

II.2.3. Behandlungen mit Gasen

Im Zuge der Untersuchungen wurden parakristalline Kohlenstoffe (Ruße und Aktivkohlen) mit stickstoffhaltigen Gasen (Cyanwasserstoff, Ammoniak, Methylamin) und zum Teil mit Butan behandelt. Die katalytische Aktivität der auf der Oberfläche gebildeten Stickstoff-Verbindungen wurden bei der Oxidation von schwefliger Säure untersucht.

II.2.3.1. Umsetzung mit Cyanwasserstoff

Die Darstellung von Cyanwasserstoff erfolgte entsprechend der Gleichung

$$NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow HCN + NaHSO_4$$

Wegen der Giftigkeit von Cyanwasserstoff wurde das Gas sofort mit dem Kohlenstoff umgesetzt. Die Abb. 7 zeigt die Versuchsanordnung.

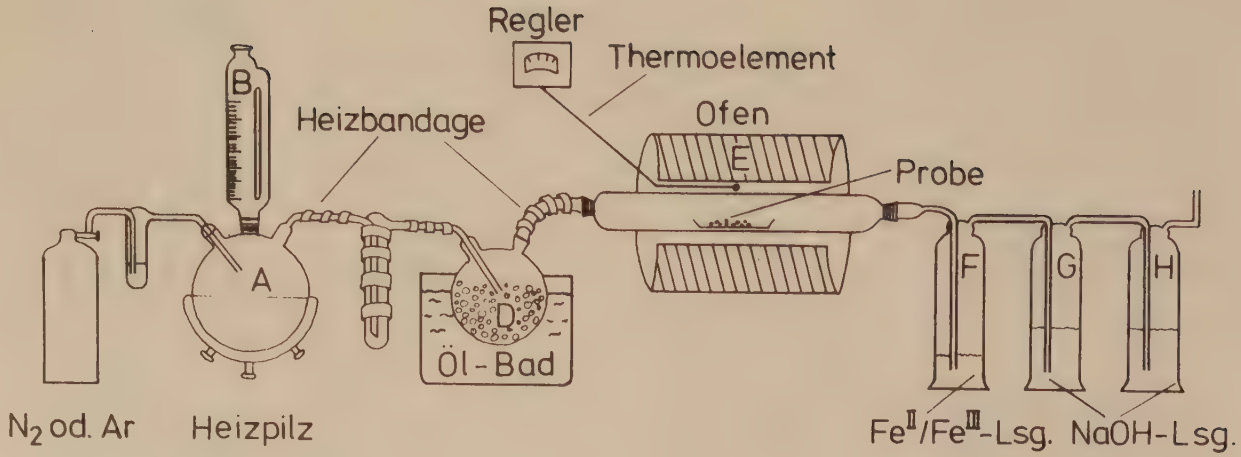


Abb. 7 Versuchsanordnung bei der Cyanwasserstoff-Behandlung

In einem Ein-Liter-Dreihalskolben (A) wurden ca. 104 ml Wasser, 49 g (26,6 ml, 0,125 Mol) konzentrierte Schwefelsäure und einige Siedesteinchen vorgelegt. Zu dieser Lösung, die auf ungefähr 80°C erwärmt wurde, tropfte aus einem 250 ml Tropftrichter (B) langsam eine frisch dargestellte Lösung von 25 g (0,125 Mol) technischem Natriumcyanid (ca. 96%) in 62,5 ml Wasser. Das entweichende Gas wurde nach der Trocknung mit Calciumchlorid (D) durch einen Stickstoffstrom über die Probe geleitet, die in dem geheizten Quarzrohr (C) lag.

Um eine Kondensation des Cyanwasserstoffs (Sdp. 26°C) zu vermeiden, wurde der erste Teil des Quarzrohrs mit einer Heizwicklung versehen und der Kolben mit $CaCl_2$ (D) wurde mit einem Öl-Bad (ca. 50°C)warm gehalten. Am Anfang der Cyanwasserstoff-Entwicklung wurde ein Stickstoffstrom durchgeleitet, damit das Gas die Probe erreichen kann. Nach beendeter Cyanwasserstoff-Entwicklung (ca. eine Stunde) wurde der Ofen (E) ausgeschaltet und wieder ein Stickstoffstrom durch die ganze Apparatur durchgeleitet, um die Probe auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen.

Der Blausäure-Nachweis erfolgte in einer Waschflasche (F), die mit Fe^{III}/Fe^{II}-Lösung gefüllt wurde. Etwa zwanzig Minuten nach dem Reaktionsbeginn färbte sich die Lösung dunkelblau. Nach der mit Fe^{III}/Fe^{II}-Lösung gefüllten Waschflasche folgten zwei Waschflaschen (G) und (H) mit alkalischer Lösung, die am Ende des Experiments zur Unschädlichmachung des Cyanids mit einer 20%-igen Fe(II)-Sulfat-Lösung versetzt wurde. Nach der Cyanwasserstoff-Behandlung wurde die Probe bei 300°C über Nacht im Hochvakuum (10^{-4} - 10^{-5} Torr) entgast.

Allgemeines über Cyanwasserstoff: Der Cyanwasserstoff ist in wässriger Lösung eine schwache Säure. Die Dissoziationskonstante beträgt $7{,}2 \cdot 10^{-10}$. Da er leicht flüchtig ist (Sdp. 26°C), kann er aus Lösungen abdestilliert oder bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Gastrom ausgetrieben werden (41). Cyanwasserstoff zersetzt sich ohne Katalysator bei 1200°C unerheblich (42); an Graphit zersetzt er sich in seine Elemente bei 1116°C (43).

II.2.3.2. Umsetzung mit Ammoniak

Um die Einwirkung des Cyannwasserstoffs mit der von Ammoniak zu vergleichen, wurden Kohlenstoff-Proben mit getrocknetem Ammoniak bei der entsprechenden Temperatur behandelt. Die Umsetzung wurde in einem Rohr aus Quarzglas durchgeführt, wie die Abb. 8 zeigt, Die Probe wurde vor der Ammoniak-Behandlung unter Stickstoff oder Argon auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und nach der Behandlung unter dem Schutzgas auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde die behandelte Probe bei 300°C über Nacht im Hochvakuum (10^{-4} - 10^{-5} Torr) entgast.

Es wurde auch der Einluß der Behandlungszeit auf die Menge des aufgenommenen Stickstoffs untersucht. Für diese Versuchsreihe wurden zwei verschiedene Temperaturen, 600°C und 900°C, gewählt. Die Behandlungszeiten waren 5, 10, 30, 60 und 180 Minuten. Das Ammoniakgas wurde von der Firma BASF bezogen (Reinheit: NH_3 über 99,98%, H_2O < 0,01%, frei von Ölen und bei 20°C nicht flüchtigen Bestandteilen).

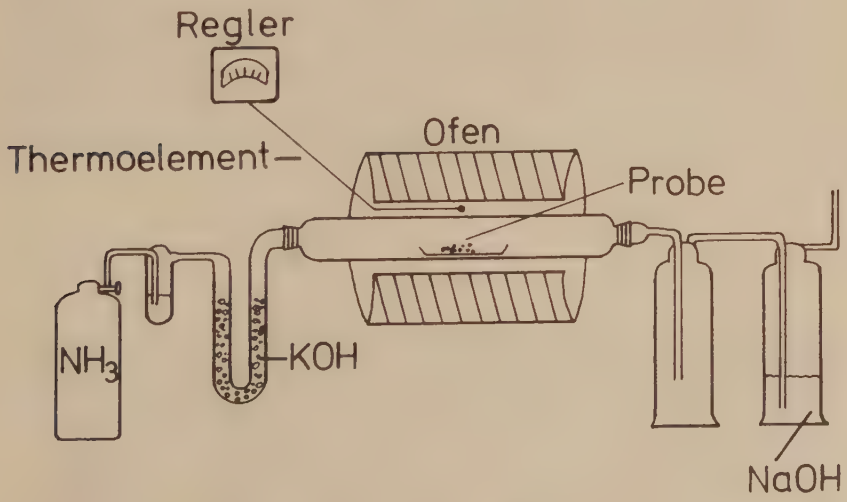


Abb. 8 Ammoniak-Behandlung

II.2.3.3. Umsetzung mit Methylamin

Die Behandlung mit Methylamin bei höherer Temperatur bietet eine andere Möglichkeit, Stickstoff auf der Kohlenstoffoberfläche zu chemisorbieren. Dazu wurde bei verschiedenen Temperaturen (von 300°C - 900°C) getrocknetes Methylamin eine halbe Stunde über die Probe (im geheizten Quarzschiffchen) geleitet. Die Reaktion wurde in einem Rohr aus Quarzglas durchgeführt. Als Trockenmittel dienten KOH-Plätzchen. Das Methylamin wurde von der Firma Merck bezogen (Reinheit 99%).

Die verwendete Apparatur ist die gleiche, die bei der Ammoniak-Behandlung (Abb. 8) bereits verwendet wurde.

II.2.3.4. Thermische Behandlung

Um die Wirkung der Temperaturbehandlung zu untersuchen, wurden die Kohlenstoffe unter inertem Schutzgas, Stickstoff oder Argon, erhitzt. Elementarer Stickstoff reagiert erst ab ca. 1400°C mit Kohlenstoff zu Dicyan (44). Für diese Behandlung diente die gleiche Apparatur, wie bei der Ammoniak-Behandlung (Abb. 8).

Es wurde Stickstoff von der Firma Linde verwendet mit einer Reinheit von 99,9995 Vol%. Fremdbestandteile:

Ar ⩽ 3 vpm	C_nH_m ⩽ 0,1 vpm
H_2O ⩽ 2 vpm	H_2 ⩽ 0,1 vpm
O_2 ⩽ 0,5 vp	

Trotz des hohen Reinheitsgrades des verwendeten Stickstoffs wurden einige Behandlungen unter Argon durchgeführt, um eine Oxidation durch den Sauerstoffgehalt des Stickstoffgases zu vermeiden. Bei Messungen der katalytischen Aktivität wurden keine Unterschiede zwischen den beiden Verfahren gefunden. Argon wurde von der Firma Linde verwendet, mit einer Reinheit 99,9999 Vol%

II.2.3.5. Behandlung mit Butan

Mit Ammoniak behandelte Proben wurden mit Butan-Gas bei 900°C oder 1100°C nachbehandelt, mit der Absicht, den auf der Kohlenstoffoberfläche gebildeten Stickstoff-Verbindungen ein sich durch die Zersetzung von Butan bildendes Kohlenstoffgerüst anzubieten. Dadurch sollte der Einbau von Stickstoff in die Kohlenstoffschichten erleichtert werden.

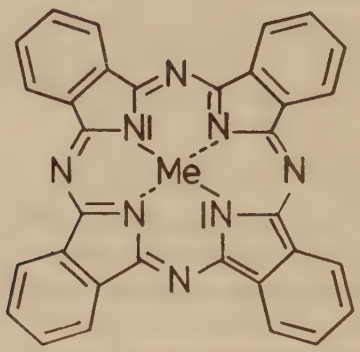
Nach der Behandlung wurden die Proben bei 300°C über Nacht im Hochvakuum entgast. Die verwendete Apparatur ist die gleiche wie bei der Ammoniak-Behandlung. Das Butan-Gas wurde von der Firma Fluka bezogen (Reinheit: Butan >99%).

II.2.3.6. Oxidation der Kohlenstoff-Proben mit Sauerstoff

Zur Herstellung von sauren Oberflächenoxiden wurde der Kohlenstoff unterhalb der Entzündungstemperatur im Rohrofen ca. zwanzig Minuten erhitzt, während ein Sauerstoffstrom darüber geleitet wurde. Alternativ wurde der Kohlenstoff ca. drei Stunden an der Luft in einem Simon-Müller-Ofen aufgeheitzt. Die Oxidation wurde im Temperaturbereich zwischen 400° - 420°C durchgeführt. King (45) fand, daß in diesem Bereich die Konzentration der sauren Oberflächenoxide ein Maximum erreicht.

II.2.4. Belegung mit Cu-Phthalocyanin

Die Phthalocyanine von zweiwertigen Metallen gehören zu einer Art von cyclischen Makro-Komplexen, die zum ersten Mal von Linstead et al. (46) synthetisiert wurden. Einige von ihnen konnten durch erhitzen des Metalls oder einer Metallverbindung mit Phthalodinitril hergestellt werden. Die geometrische Struktur wurde später von Robertson (47) durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die Komplexe besitzen eine planare Struktur (siehe Abb. 9).



Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

Abb. 9 Struktur des Komplexes Me-Phthalocyanin

Sie sind von großem Interesse wegen ihrer hohen Stabilität gegen Oxidation und gegen hohe Temperaturen, ihrer Unlöslichkeit in vielen gebräulichen Lösungsmitteln, der tiefen Farben, und wegen ihren elektrischen und katalytischen Eigenschaften. Heutzutage sind Phthalocyanine von fast allen Metallen und Halbmetallen bekannt, aber ihre extreme Unlöslichkeit macht die Untersuchung ihrer Chemie nicht einfach.

II.2.4.1. Darstellung von Cu-Phthalocyanin

Dent und Linstead (46) stellten Kupfer-Phthalocyanin durch die Umsetzung von Phthalodinitril ($C_8H_4N_2$) mit dem Metall oder mit Chlor-Metall-Verbindungen her. Bei der Umsetzung von Phthalodinitril mit dem Metall setzt die Reaktion ab 190°C ein, wobei sich die Temperatur von selbst auf 210°C steigert. Es fand keine Nebenreaktion statt. Das Produkt $(C_8H_4N_2)_4Cu$ wurde mit Alkohol und Schwefelsäure gereinigt. Bei der Umsetzung von Phthalodinitril mit Chlor-Metall-Verbindungen stellten sie zwei Reaktionen fest:

(A) ab 150°C-180°C: $4C_8H_4N_2 + Cu_2Cl_2 \longrightarrow (C_8H_4N_2)_4Cu + CuCl_2$

(B) über 200°C: $4C_8H_4N_2 + CuCl_2 \longrightarrow (C_8H_4N_2)_3Cu(C_8H_3N_2Cl) + HCl$

Die Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Der Rückstand wurde mit Ethanol/verd.Schwefelsäure und Ethanol/Ether gewaschen.

II.2.4.2. Belegung des Rußes Corax 3 extr. mit Cu-Phthalocyanin

Für die Belegung wurden etwa 2 g des Rußes mit Kupferchloridlösung in halbkonzentrierter Salzsäure getränkt und langsam von 100° auf 200°C in einem Rohrofen ca. eine Stunde im Stickstoffstrom aufgeheizt. Es wurde dadurch das Chlorid zu braunen, hygroskopischen $CuCl_2$ entwässert (48). Die Probe wurde unter Stickstoff abgekühlt und mit Phthalodinitril (im Verhältnis Probe : Phthalodinitril 1:4) verrieben und auf 240°C ca. 40 Minuten im Rohrofen im Stickstoffstrom erhitzt, danach abgekühlt. Das Produkt wurde mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Aceton gewaschen. Anschließend wurde bei 240°C über Nacht im Hochvakuum entgast.

II.2.5. Messung der katalytischen Aktivität

II.2.5.1. Oxidation schwefliger Säure

II. 2.5.1.1. Experimentelle Grundlagen

Die Oxidation verdünnter schwefliger Säure zu Schwefelsäure bietet eine einfache und schnelle Methode die katalytische Aktivität verschiedener Kohlenstoffe zu vergleichen. Ohne Katalysator erfolgt die Reaktion sehr langsam.

Die angewandte Methode besteht darin, die Leitfähigkeit der Lösung während der Reaktion zu messen. Die Grundlagen der Methode sind folgendermaßen: im allgemeinen ist die Leitfähigkeit einer Lösung von der Konzentration der Ionen abhängig. In diesem Fall wird die Leitfähigkeit während der Oxidation durch die gebildete Schwefelsäure ständig zunehmen.

Es wurde die Leitfähigkeit bei der Oxidation einer wässrigen SO_2-Lösung mit Sauerstoff nach Kurth (33) gemessen. Im Gleichgewicht $SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ liegt bei hohen Konzentrationen relativ wenig H_2SO_3 vor. Mit zunehmender Verdünnung nimmt nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz die Dissoziation der an und für sich mittelstarken Säure H_2SO_3 stark zu (die Gleichgewichtskonstante ist nur qualitativ bekannt). Bei einer Anfangskonzentration von $1{,}65 \cdot 10^{-3}$ Mol/l liegt daher SO_2 praktisch vollständig hydratisiert und dissoziert als HSO_3^- und H^+ vor:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H^+ + HSO_3^- \qquad K_1 = 1{,}54 \cdot 10^{-2}$$

$$HSO_3^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H^+ + SO_3^{2-} \qquad K_2 = 1{,}02 \cdot 10^{-7}$$

Die zweite Dissoziationsstufe ist wegen des kleinen Wertes von K_2 vernachlässigbar. Der Zahlenwert für K_1 bezieht sich

auf die Konzentration von $H_2SO_3 + SO_2$, $K_1 = \frac{[HSO_3^-]\,[H^+]}{([H_2SO_3]+[SO_2])}$,

d.h. es liegt die Annahme zugrunde, daß alles SO_2 als H_2SO_3 vorläge, K_1 ist die effektive Dissoziationskonstante.

Bei der angegebenen Anfangskonzentration von $1{,}65 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ergibt sich der Dissoziationsgrad α_1 der schwefligen Säure zu 0,91. Bei vollständiger Oxidation der schwefligen Säure sollte nur Schwefelsäure vorhanden sein. Sie dissoziert in:

$$H_2SO_4 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H^+ + HSO_4^- \qquad K_1 \gg 1$$

$$HSO_4^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$$

Bei einer Konzentration von Schwefelsäure von $1{,}65 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ergibt sich der Dissoziationsgrad $\alpha'_2 = 0{,}79$.

In dem Bereich, in dem schweflige Säure und Schwefelsäure nebeneinander vorliegen, werden die Dissoziationsgrade α_1 und α'_2 durch die von der Schwefelsäure stammenden Protonen zusätzlich beeinflußt.

In einer ausführliche Berechnung wurde von Kurth (49) gezeigt, daß die Dissoziation des ersten Protons der H_2SO_3 (α_1) und des zweiten Protons der H_2SO_4 (α'_2) nahezu parallel verlaufen. Der Dissoziationsgrad α_1 der schwefligen Säure fällt von 0,91 auf 0,84, der Dissoziationsgrad α'_2 der Schwefelsäure von 0,88 auf 0,79. Es wird aber effektiv pro oxidiertes HSO_3^--Ion ein H^+-Ion freigesetzt, das zur Leitfähigkeit der Lösung beiträgt.

Für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der Lösung gilt:

$$\varkappa = \sum_i^n c_i \, z_i \, \Lambda_i$$

c_i = Konzentration des Ions i
z_i = Ladung des Ions i
Λ_i = Äquivalentleitfähigkeit des Ions i bei unendlicher Verdünnung

Die Summierung ist über alle in der Lösung befindlichen Ionen erforderlich.

Wegen der anomal hohen Äquivalentleitfähigkeit der Protonen in Vergleich mit den anderen Ionen (HSO_3^-, HSO_4^- und SO_4^{2-}) hat man in der Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit, die hauptsächlich darauf beruht, daß bei Schwefelsäure im Gegensatz zu schwefliger Säure beide Protonen dissoziieren, ein gutes Maß für den Verlauf der Oxidation und für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

II.2.5.1.2. Versuchsbeschreibung

Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur entspricht der von Kurth (33) beschriebenen Anordnung (siehe Abb. 10). In einem Dreihalskolben wurden 250 ml entsalztes, siedendes Wasser (CO_2-Entfernung) unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff (ca. 3l/h) auf 20°C abgekühlt; die Leitfähigkeit des Wassers hatte einen reproduzierbaren Wert von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Siem./cm. Durch einleiten von SO_2 wurde eine Anfangsleitfähigkeit von $0{,}55 \cdot 10^{-3}$ - $0{,}57 \cdot 10^{-3}$ Siem./cm eingestellt. Die Konzentration der H_2SO_3-Lösung betrug $1{,}65 \cdot 10^{-3}$ Mol/l H_2SO_3 (iodometrisch bestimmt). Danach wurde durch die so hergestellte wässrige schweflige Säure-Lösung ein konstanter Sauerstoffstrom von 3l/h (gemessen mit einem Durchflußmesser der Firma Brooks) während der gesamten Reaktionsdauer eingeleitet. Etwa 10 Minuten nach Beginn der Sauerstoffeinleitung wurde die Kohlenstoffprobe zugegeben, die Einwaage wurde so gewählt, daß sie einer Oberfläche von 50 m^2 entsprach. Die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gleichmäßig gerührt. Um eine konstante Reaktionstemperatur (20°C) zu erreichen wurde das Reaktionsgefäß mit einem Wassermantel auf 20° ± 0,5°C thermostatisiert. Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte mit einem Konduktometer (Radiometer Kopenhagen Typ CDM 3). Die verwendete Platin-Elektrode stammte von der Firma WTW, Weilheim. Es handelt sich um eine Schaufel-Elektrode mit einer Zellenkonstante von 1. Die

Form der Elektrode gewährleistet, daß die Konzentration der Lösung im Elektrodenraum identisch mit der Konzentration der restlichen Lösung ist und Diffusionsprozesse in der Suspension (Kohlenstoff-Wasser) die Messung nicht stören. Die Registrierung des Leitfähigkeitsverlaufes erfolgte mit einem Potentiometerschreiber Servorgor S (Metrawatt GmbH Nürnberg).

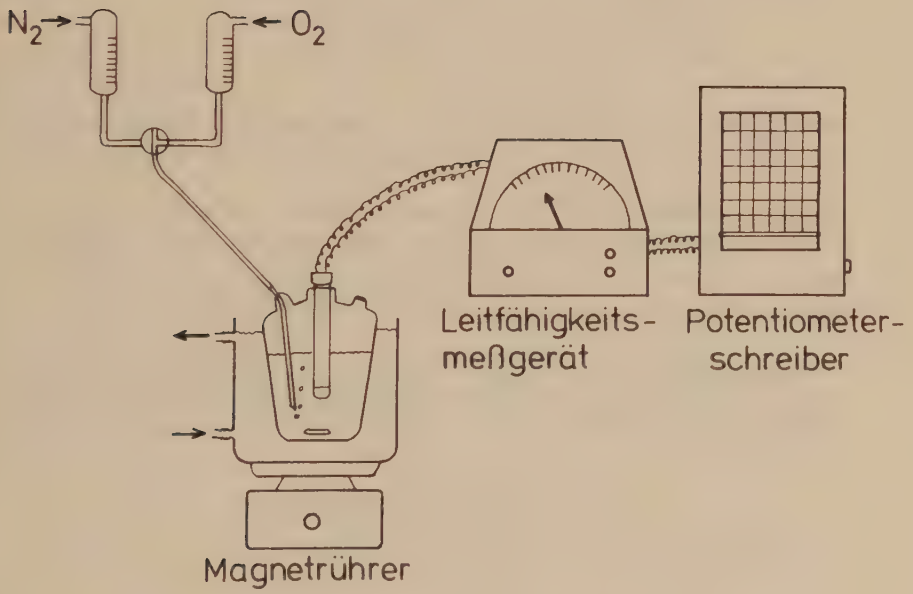


Abb. 10 Apparatur für die Messung der katalytischen Aktivität bei der Oxidation von schwefliger Säure

II.2.5.1.3. Berechnung der katalytischen Aktivität

Die katalytische Aktivität einer Probe wird durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die vorgelegte schweflige Säure zu Schwefelsäure oxidiert wird. Dies läßt sich durch die Leitfähigkeitsänderung der Lösung verfolgen. Die katalytische Aktivität kann man dem zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeitskurve entnehmen (siehe Abb. 11). Die maximale Steigung der Meßkurve (die Anfangssteigung) ist der Umsatzgeschwindigkeit proportional und darüber hinaus stellt sie ein Maß für die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe dar.

$$\text{katal. Aktivität} = F \cdot \left(\frac{dx}{dy}\right) \text{ maximal}$$

Der Faktor F ergibt sich aus der Konzentration der schwefligen Säure ($c_{H_2SO_3} = 1{,}65 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) und der maximalen Leitfähigkeitsänderung bei deren vollständigen Oxidation ($0{,}73 \cdot 10^{-3}$ Siem./cm), dem Volumen der eingesetzten Lösung (250ml) und der Menge des eingesetzten Katalysators (hier 50 m^2). Für die Umrechnung der max. Steigung der Leitfähigkeitskurve von cm-Einheiten in $\frac{\text{Siemens} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{Min}}$ ergibt sich bei einem Papiervorschub von 120 mm/h : 1cm = $0{,}05 \cdot 10^{-3}$ Siem.$\cdot$cm^{-1} und 1cm = 5Min

$$F = \frac{2{,}260 \frac{\text{Mol} \cdot \text{cm}}{\text{l} \cdot \text{Siem.}} \cdot 0{,}250 \text{ l}}{60 \text{ s} \cdot 50 \text{ m}^2}$$

$$F = 1{,}884 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol} \cdot \text{cm}}{\text{Siem.} \cdot \text{m}^2}$$

Die maximale Steigung wird mit dem Symbol m bezeichnet. Die katalytische Aktivität wird dabei sowohl auf die Masseneinheit

als auch auf die Oberfläche des Katalysators bezogen.

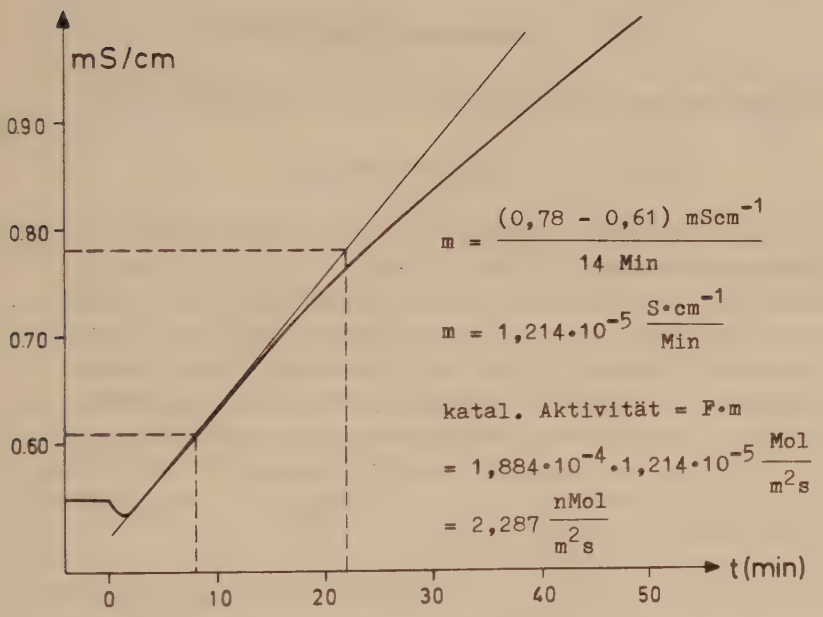


Abb. 11 Berechnung der Aktivität

Bei vielen eingesetzten Kohlenstoffen nahm die Leitfähigkeit unmittelbar nach der Probenzugabe ab. Die Ursache für diese Abnahme wurde von Kurth (33) auf die Adsorption von schwefliger Säure an basischen Oberflächenoxiden auf der Kohlenstoffoberfläche zurückgeführt.

M.Zuckmantel hatte gefunden (50), daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Oxidation schwefliger Säure vom Sauerstoff-Partialdruck und von der H_2SO_3-Konzentration abhängt. Die Ergebnisse zeigten, daß die Reaktion einem $\sqrt{p_{O_2}}$-Gesetz folgt.

II.2.5.2. Oxidation von Oxalsäure

II.2.5.2.1. Experimentelle Grundlagen

Die Oxidation von Oxalsäure mit Sauerstoff erfolgt gemäß:

$$HOOC\text{-}COOH + 1/2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

In Abwesenheit eines Katalysators ist die Geschwindigkeit der Reaktion unmeßbar langsam. In Gegenwart von Kohlenstoff als Katalysator erfolgt die Oxidation mit meßbarer Geschwindigkeit. Aus 1 Mol der zweibasigen Säure entstehen 2 Mol CO_2, in wässriger Lösung also zwei Mol Kohlensäure. Die Messung der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit in der Lösung wird dadurch kompliziert, daß die zweite Dissoziationskonstante der Oxalsäure und die erste der Kohlensäure ziemlich klein und vor allem dadurch, daß CO_2 leicht durch den Sauerstoffstrom aus der Lösung ausgetrieben wird.

Kurth (33) stellte daher eine einfache Anordnung vor, die es erlaubt die Reaktion kontinuierlich zu verfolgen. Es handelt sich darum, das gebildete CO_2 mit einem Trägerstrom in eine $Ba(OH)_2$-Lösung einzuleiten und die Leitfähigkeit der Lösung zu messen. Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt während der Reaktion ab. Die Abnahme resultiert aus der Bildung von schwerlöslichem $BaCO_3$:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

Wegen des sehr kleinen Löslichkeitsproduktes von $BaCO_3$ ($L_{BaCO_3} = 8{,}1 \cdot 10^{-9} \left(\frac{Mol}{l}\right)^2$ bei 25°C) kann man davon ausgehen, daß das $BaCO_3$ vollständig ausfällt und praktisch nicht zur Leitfähigkeit beiträgt. So hat man ein direktes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxalsäure-Oxidation

$$\Delta c_{Oxalsäure} = 0{,}5\, \Delta c_{Ba(OH)_2}$$

Die vorher erwähnte Aussage gilt nur unter der folgenden Voraussetzung: 1. Das entstandene CO_2 wird vollständig ausgetrieben. 2. Die Absorption von CO_2 in der $Ba(OH)_2$-Lösung erfolgt quantitativ.

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung und ihrer Leitfähigkeit läßt sich nach Gleichung (I) bestimmen.

$$(I) \qquad \Delta\left[Ba(OH)_2\right] = (c_a - c_e) = \frac{\varkappa_a}{\Lambda_{Ba(OH)_2,\, c_a}} - \frac{\varkappa_e}{\Lambda_{Ba(OH)_2,\, c_e}}$$

a = Anfangszustand
e = Endzustand
$\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit
$\Lambda_{Ba(OH)_2}$ = Äquivalentleitfähigkeit

Es ergab sich ein günstiger Meßbereich, wenn die Anfangskonzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung 9 - 10 mMol/l betrug. Die Äquivalentleitfähigkeit Λ_c bei einer Konzentration von 10 mMol/l beträgt $\Lambda_{Ba(OH)_2,\, c_a} = 2{,}27 \cdot 10^{-2}\ m^2 \Omega^{-1} val^{-1}$ (51); sie nimmt mit abnehmender Konzentration leicht zu. In dem betrachteten Meßbereich, bei 100 ml Oxalsäure (c = 2,05 mMol/l) und 100 ml $Ba(OH)_2$-Lösung (c = 10 mMol/l), beträgt die Änderung der $Ba(OH)_2$-Konzentration ca. 2,5 - 3,5 mMol/l. Für eine Endkonzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung von 7,0 mMol/l findet man $\Lambda_{Ba(OH)_2,\, c_e} = 2{,}31 \cdot 10^{-2}\ m^2\ \Omega^{-1} val^{-1}$ (51). Die Äquivalentleitfähigkeit ändert sich also um ca. 2%. Aus diesem Grund wurde zur Berechnung der Konzentrationsänderung der $Ba(OH)_2$-Lösung ein Mittelwert der Äquivalentleitfähigkeit $\overline{\Lambda}$ verwendet:

$$\overline{\Lambda} = 2{,}29 \cdot 10^{-2}\ m^2\ \Omega^{-1} val^{-1}$$

Für die in dieser Arbeit interessierende Änderung der Oxalsäurekonzentration gilt

$$\Delta c_{Oxal} = \frac{1}{2} \left[Ba(OH)_2\right] = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \varkappa}{\Lambda}\right)$$

$$\Delta c_{Oxal} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \varkappa}{2{,}29 \cdot 10^{-2}}\right) \left[\frac{val}{m^3}\right] = \left[\frac{mval}{l}\right]$$

$$\Delta c_{Oxal} = 10{,}92\, \Delta \varkappa \left[mMol/l\right]$$

Die katalytische Aktivität der Probe läßt sich aus der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der $Ba(OH)_2$-Lösung errechnen.

II.2.5.2.2. Versuchsanordnung

Die verwendete Apparatur entspricht der von Kurth (33) beschriebenen Anordnung (siehe Abb. 12).

In einem Dreihalskolben wurden 100 ml Oxalsäure-Lösung, deren Anfangskonzentration durch Titration mit 0,1N $KMnO_4$-Lösung zu $2{,}05 \cdot 10^{-3}$ Mol/l bestimmt worden war, auf genau 20°C thermostatisiert. Durch die Lösung wurde ein Sauerstoffstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/h geleitet, die auch während der Oxidationsreaktion beibehalten wurde. 15 - 20 Minuten nach Beginn der Sauerstoffeinleitung, nachdem als sicher angenommen werden konnte, daß die Lösung an Sauerstoff gesättigt war, wurde eine eingewogene Menge Kohlenstoff zugegeben. Die Einwaage entsprach einer Oberfläche von ca. 100 m^2. Ein Magnetrührer sorgte für gleichmäßige Verrührung. Der Sauerstoffstrom passierte im Anschluß an das Reaktionsgefäß ein Absorptionsgefäß, in dem sich 100 ml einer auf 25°C gehaltenen $Ba(OH)_2$-Lösung ($c_{Ba(OH)_2} = 10 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) befanden. Zu dem ersten Absorptionsgefäß wurde ein zweites in Reihe geschaltet und die Leitfähigkeit auch in diesem Gefäß gemessen. Es trat hier während der gesamten Reaktionszeit (ca. 5 h) keine Abnahme der Leitfähigkeit auf, d.h. das gesamte CO_2

wurde im ersten Gefäß absorbiert.

Zur quantitativen Absorption von CO_2 in der $Ba(OH)_2$-Lösung wurde der Gasstrom in Form kleiner Bläschen durch die Lösung geleitet. Das Absorptionsgefäß bestand aus einer Spirale mit einer grobporigen Glasfritte, um die langzeitige Berührung des Gases mit der Lösung zu gewährleisten.

Die spezifische Leitfähigkeit der $Ba(OH)_2$-Lösung wurde mit einer Leitfähigkeitszelle der Firma WTW-Weilheim und einem Konduktometer Typ CDM 3 (Radiometer, Kopenhagen) gemessen, die Registrierung der Meßkurven erfolgte mit einem Potentiometerschreiber (Servogor S, Metrawatt GmbH, Nürnberg) und die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit mit einem geeichtem Durchflußmesser (Fa. Brooks Instrument Division, Holland).

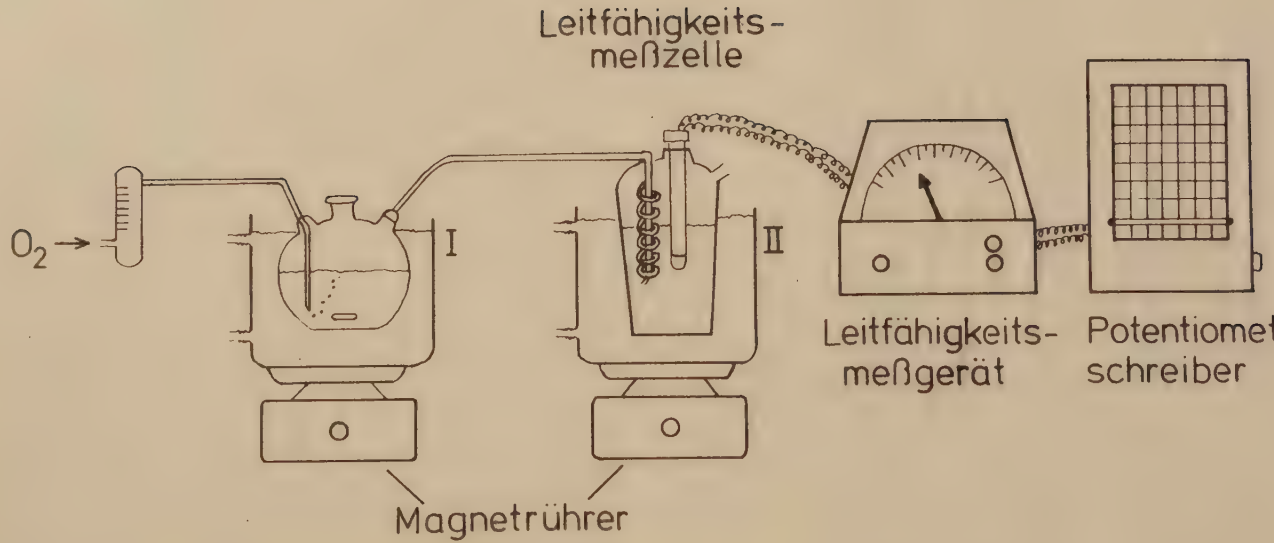


Abb. 12 Apparatur für die katalytische Aktivität bei der Oxalsäure-Oxidation

III. Ergebnisse

Alle hier behandelten Ruße und Aktivkohlen wurden als Katalysatoren bei der Oxidation von schwefliger Säure mit Sauerstoff verwendet.

III.1. Der Einfluß der thermischen Behandlung des Rußes CK 3 extr.

Um den Temperatur-Einfluß auf die katalytische Aktivität des Rußes CK 3 zu untersuchen, wurden die Proben im Hochvakuum (10^{-5} Torr) oder unter Stickstoff- oder Argonschutz bei verschiedenen Temperaturen ca. 15 Stunden geheizt. Die Tabelle 3 faßt die Ergebnisse zusammen. Die katalytischen Aktivitäten sind dabei sowohl auf die Masseneinheit als auch auf die Oberfläche der Katalysatoren bezogen.

Tabelle 3

Aktivität des Rußes CK 3 S 300 extr. nach der thermischen Behandlung

Behandl.Temp. (°C)	spezif. OF (m^2/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
300/Vakuum	101	0	0
450/Vakuum	108	0	0
600/Vakuum	111	0	0
700/Vakuum	102	0,04	0,004
800/Vakuum	89	0,09	0,008
900/Vakuum	88	0,03	0,003
1000/N_2	82	0,23	0,019
1100/N_2	87	0,70	0,061
1300/N_2	107	0,42	0,045
1400/N_2	108	0,17	0,018

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der Ruß CK 3 S300 extr. bei 1100°C die größte katalytische Aktivität hatte. Früher fand B.Tereczki (25) bei der thermischen Behandlung einiger Ruße eine optimale Temperatur für die katalytische Aktivität bei der Oxidation von schwefliger Säure zwischen 1200°C und 1400°C. R.Kurth (33) fand für den Ruß Corax 3 die größte Aktivität bei 1100°C.

Bei dieser Temperatur ist die Zersetzung der Oberflächenoxide praktisch vollständig. Sie zersetzen sich beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, das Maximum der Abgabe liegt bei 700°C (52). Zwischen 1000°C und 1400°C wird von den Rußen auch elementarer Wasserstoff entwickelt (53), d.h. die Oberfläche wird bei 1100°C praktisch frei von Fremdatomen. Daher kann die katalytische Aktivität des Rußes nicht von chemisorbierten Atomen oder Molekülen herrühren. Offenbar steht die katalytische Aktivität des Rußes nach der thermischen Behandlung in Zusammenhang mit der Struktur des Kohlenstoffs. Die thermische Behandlung der Kohlenstoffe sollte das Fermi-Niveau so anheben, daß ein Elektronenübergang aus den Kohlenstoffsechseckschichten zum Sauerstoff erleichtert wird. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich aber nur bis zu einer bestimmten Temperatur (1100°C) mit dieser Vorstellung in Einklang bringen, denn bei einer Erhöhung der Temperatur über 1100°C hinaus nahm die katalytische Aktivität des Rußes wieder ab. Es ist schwer einzusehen, warum das Fermi-Niveau oberhalb 1100°C wieder abgesenkt werden soll.

III.2. Der Einfluß der thermischen Behandlung der Aktivkohle Eponit extr.

Die thermische Behandlung der Aktivkohle Eponit wurde ähnlich wie bei dem Ruß CK 3 S300 durchgeführt. Die Behandlungszeit war jeweils eine Stunde.

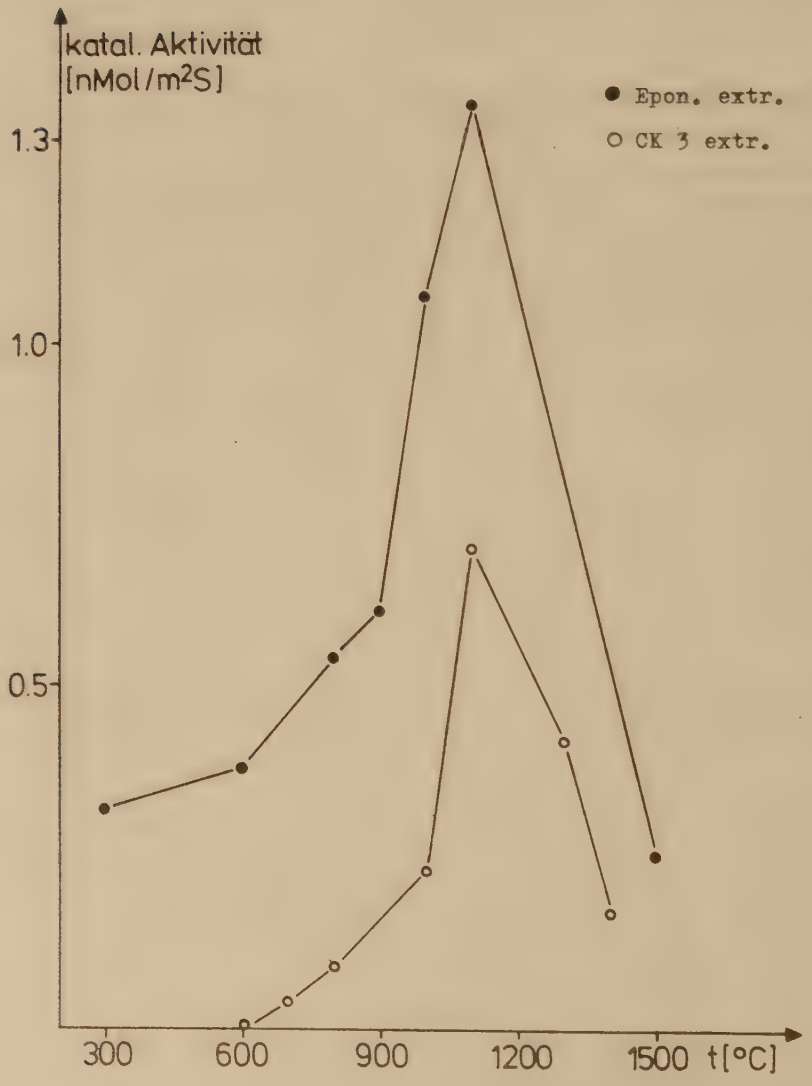
Tabelle 4

Aktivität der Aktivkohle Eponit extr. nach der thermischen Behandlung

Behandl.Temp. (°C)	spezif. OF (m^2/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
300/Vakuum	763	0,320	0,244
600/Ar	762	0,379	0,289
800/Ar	769	0,536	0,412
900/Ar	742	0,609	0,451
1000/Ar	720	1,07	0,770
1100/Ar	670	1,35	0,905
1300/Ar	639	1,26	0,805
1500/Ar	437	0,253	0,111

Im Gegensatz zu dem Ruß CK 3, bei dem die Aktivität sprunghaft stieg (siehe Abb. 13), wurde bei der Aktivkohle Eponit eine langsame Vergrößerung der Aktivität in dem Bereich zwischen 600°C und 1100°C gefunden. Eine Erhöhung der Temperatur über 1100°C hinaus verursachte sowohl eine Abnahme der katalytischen Aktivität, als auch der spezifischen Oberfläche. B.Tereczki (25) fand ein ähnliches Verhalten der Aktivkohle Anthralur, allerdings sank bei Anthralur die spezifische Oberfläche erst ab 1200°C ab.

Abb. 13 Katalytische Aktivität von Eponit extr. und CK 3 extr. bei der Oxidation von schwefliger Säure in Abhängigkeit von der thermische Nachbehandlung



In der Literatur finden sich Hinweise, die durch Röntgenaufnahmen und Elektronenmikrobilder das oben erwähnte Verhalten der Kohlenstoffe erklären konnten (54, 55, 56). Demnach bestehen die Aktivkohlen aus Körnchen von ungefähr 30 Å Größe, die nur noch wenige Kristallite enthalten. Diese Körnchen sind nur an einzelnen Stellen miteinander verwachsen, bauen aber dadurch sehr lückenhafte (poröse) Bruchstücke auf. Die Lücken oder Poren zwischen den Körnchen haben ungefähr eine Weite von 30 Å bis 100 Å. Nach den Ergebnissen der Tabelle 4 ist anzunehmen, daß die Körnchen beim Verkoken auf 1500°C zum Teil zusammenwachsen, damit nimmt die spezifische Oberfläche ab und entsprechend die katalytische Aktivität.

Diese Verminderung der spezifischen Oberfläche kann aber keinenfalls die alleinige Ursache sein für die Abnahme der katalytischen Aktivität der Aktivkohle.

III.3.1. Cyanwasserstoff-Behandlung von Corax 3 bei verschiedenen Temperaturen

Für diesen Versuch wurde der Ruß Corax 3 extr. mit Cyanwasserstoff bei 400°, 600°, 700°, 800° und 900°C eine Stunde behandelt und seine Aktivität auf die Oxidation von schwefliger Säure geprüft. Die Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 5

Katalytische Aktivität von Corax 3 nach der Cyanwasserstoff-Behandlung bei verschiedenen Temperaturen (H_2SO_3-Oxidation)

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
Cor. 3 extr.	89	0,22	0,084	0,007
Cor. 3 extr. HCN/400°C	83	0,42	0,126	0,010
Cor. 3 extr. HCN/600°C	82	1,39	0,732	0,060
Cor. 3 extr. HCN/700°C	80	2,29	0,799	0,064
Cor. 3 extr. HCN/800°C	92	2,68	2,13	0,196
Cor. 3 extr. HCN/900°C	93	2,09	1,84	0,171

III.3.2. Cyanwasserstoff- und Ammoniak-Behandlung der Ruße und einer Aktivkohle bei 900°C

Für diese Versuchsreihe wurden drei Ruße und eine Aktivkohle ausgewählt.

Ruße: Corax 3, CK 3 und Anacarbon
Aktivkohle: Anthralur

Im Kapitel III.3.1 wurde nachgewiesen, daß bei dem Ruß Corax 3 die größte Aktivität nach der Cyanwasserstoff-Behandlung bei etwa 800°C auftritt.

Es hatte sich früher gezeigt (25), daß die Ruße nach der Ammoniak-Behandlung bei etwa 900°C die größte Aktivität besitzen. Deshalb werden in diesem Kapitel bei 900°C mit Cyanwasserstoff bzw. mit Ammoniak behandelte Proben verglichen.

Nach der Aktivitätsmessung wurde der Katalysator filtriert und mit Wasser ausgewaschen bis das Waschwasser neutral war, dann an der Luft getrocknet und für den nächsten Versuch zusätzlich bei 300°C im Hochvakuum entgast. Die zweite und dritte Aktivitätsmessung sind auf die Größe der spezifischen Oberfläche vor der ersten Messung bezogen. Die nachstehenden Tabellen fassen die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 6

Katalytische Aktivität von Corax 3 nach der Behandlung mit Cyanwasserstoff und mit Ammoniak

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$) Messungen 1.	2.	3.	katal. Aktivität ($\mu Mol/gs$) Messungen 1.	2.	3.	nach 3. Messung N-Gehalt (mMol/g)	spezif. OF (m^2/g)
Cor. 3 extr.	89	0,22	0,084	-	-	0,007	-	-	-	-
Cor. 3 extr. N_2/900°C/3h	109	0,28	0,127	-	-	0,014	-	-	-	-
Cor. 3 extr. HCN/900°C/1h	93	2,09	1,84	x) 1,79	x) 2,24	0,171	x) 0,166	x) 0,208	2,06	81
Cor. 3 extr. NH_3/900°C/3h	651	2,35	3,44	2,94	3,87	2,24	1,91	2,52	2,18	608

x) Für die zweite und dritte Aktivitätsmessung der mit Cyanwasserstoff behandelten Proben wurde weniger als 50 m^2 verwendet. (Der Gewichts- und Oberflächenverlust wurde zu ca. 10% geschätzt. Die Meßdaten in den Tabellen 6,7 und 8 sind entsprechend korrigiert.)

Tabelle 7

Katalytische Aktivität von CK 3 nach der Behandlung mit Cyanwasserstoff und mit Ammoniak

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität (nMol/m^2s) Messungen 1.	2.	3.	katal. Aktivität (μMol/gs) Messungen 1.	2.	3.	nach 3. Messung N-Gehalt (mMol/g)	spezif. OF (m^2/g)
CK 3 extr.	101	0,13	0			0				
CK 3 extr. N_2/900°C/3h	106	0,25	0,108			0,011				
CK 3 extr. HCN/900°C/1h	90	4,60	1,74	x) 1,59	x) 1,56	0,157	x) 0,143	x) 0,140	3,52	84
CK 3 extr. NH_3/900°C/3h	1334	3,74	2,89			3,86				

Tabelle 8

Katalytische Aktivität von Anacarbon nach der Behandlung mit Cyanwasserstoff und mit Ammoniak

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g) xx)	katal. Aktivität ($nMol/m^2 s$) Messungen 1.	2.	3.	katal. Aktivität ($\mu Mol/gs$) Messungen 1.	2.	3.
Anac. extr.	98	-	0			0		
Anac. extr. N_2/900°C/3h	96	-	0					
Anac. extr. HCN/900°C/1h	102	-	1,18	x) 0,84	x) 0,56	0,120	x) 0,086	x) 0,057
Anac. extr. NH_3/900°C/3h	97	-	0					

xx) N-Gehalt nicht bekannt, weil der Ruß Anacarbon sich nicht nach Kjeldahl aufschließen läßt

Tabelle 9

Katalytische Aktivität von Anthralur nach der Behandlung mit Cyanwasserstoff und mit Ammoniak

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität (nMol/m^2s) Messungen 1.	2.	3.	katal. Aktivität (μMol/gs) Messungen 1.	2.	3.	nach 3. Messung N-Gehalt (mMol/g)	spezif. OF (m^2/g)
Anthr. extr.	684	0,69	1,73			1,18				
Anthr. extr. N_2/900°C/3h	661	0,72	1,94			1,28				
Anthr. extr. HCN/900°C/1h	262	3,05	13,3	9,1	1,79	3,48	2,38	0,469	2,97	221
Anthr. extr. NH_3/900°C/3h	1295	1,19	9,6	6,8	6,8	12,4	8,81	8,81		

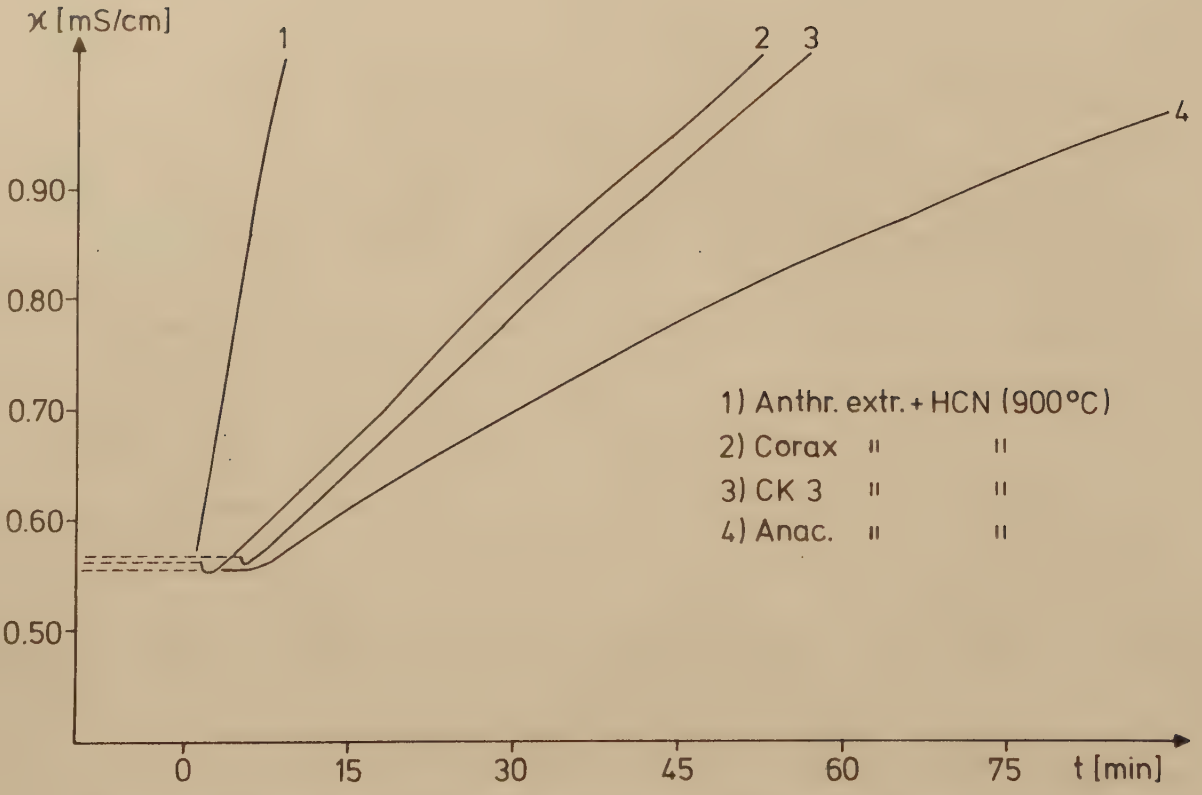


Abb. 14 atalytische Aktivität von Kohlenstoff-Proben nach der Cyanwasserstoff-Behandlung (Oxidation schwefliger Säure)

Die Ergebnisse der Tabellen 6,7 und 8 zeigen, daß die Ruße Corax 3, CK 3 und Anacarbon nach der Cyanwasserstoff-Behandlung bei 900°C eine beträchtliche katalytische Aktivität besitzen. Diese Aktivität ist bei Corax 3 auch nach den Messungen unverändert geblieben. Es ist auch bemerkenswert, daß bei Corax 3 der Stickstoffgehalt nach der dritten Messung unverändert blieb.

Bei dem Ruß CK 3 haben hingegen die katalytische Aktivität und der Stickstoffgehalt nach den Messungen etwas abgenommen. Der Ruß Anacarbon, der sich nach verschiedenen Behandlungen (25) stets inaktiv verhielt, zeigte sich nach der Cyanwasserstoff-Behandlung bei 900°C aktiv. Diese Aktivität nahm aber nach den Messungen deutlich ab. Auf Grund dieser Ergebnisse ist festzustellen, daß durch die Cyanwasserstoff-Behandlung Stickstoff-Verbindungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs entstanden sind, die die katalytische Aktivität des Rußes stark erhöhen.

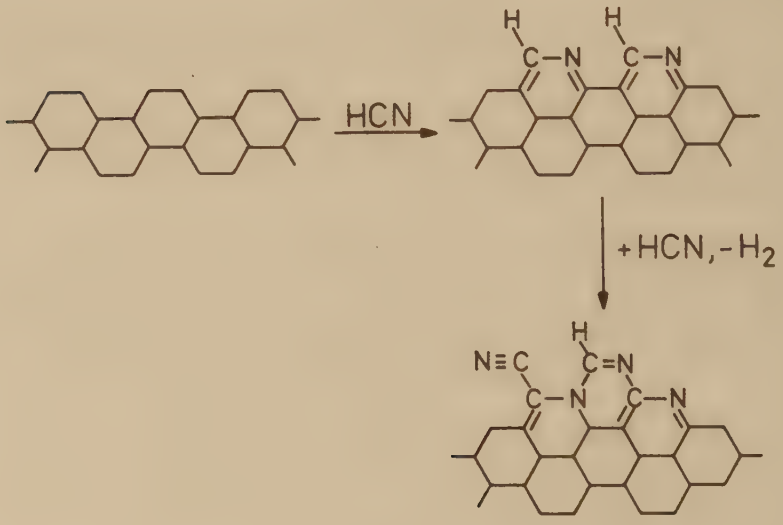
Die spezifische Oberfläche hat nach der Cyanwasserstoff-Behandlung, im Gegensatz zu den mit Ammoniak behandelten Rußen, nicht oder nur geringfügig zugenommen. Es ist auch bemerkenswert, daß die spezifischen Oberflächen nach den Aktivitätsmessungen stets kleiner sind als vorher.

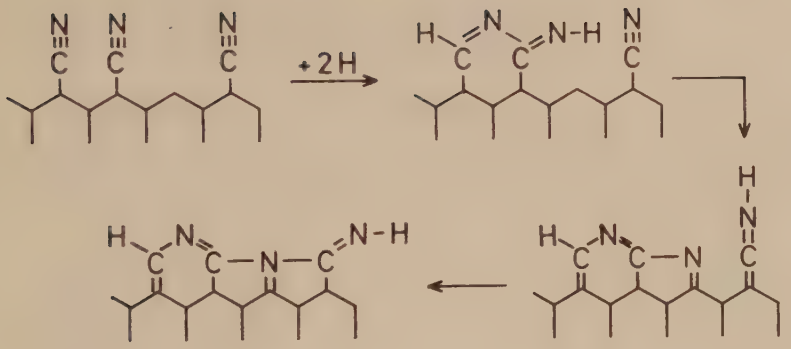
Die Aktivkohle Anthralur zeigte (Tabelle 9) nach der Cyanwasserstoff-Behandlung eine sehr starke Aktivität im Vergleich zu dem mit Ammoniak behandelten Präparat. Diese katalytische Eigenschaft geht aber nach der zweiten Messung weitgehend verloren, obwohl der Stickstoff-Gehalt erhalten geblieben ist.

Wie man aus diesen Ergebnissen entnehmen kann, ist die Aktivität der Proben nicht dem Stickstoff-Gehalt proportional. Wahrscheinlich ist die Art der Stickstoff-Verbindungen, die auf der Oberfläche gebunden sind, der entscheidende Faktor für die Aktivität der Proben.

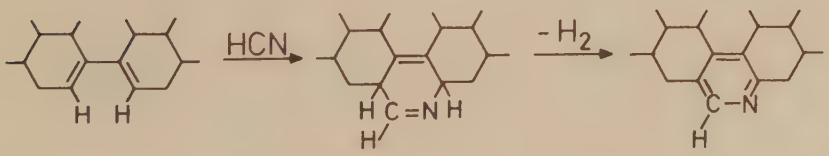
Selbst die Rohprodukte enthalten etwas Stickstoff: CK 3 ca. 0,2%, Corax 3 0,3% und Anthralur 0,9%, in Form von organischen Verunreinigungen oder von an den Kohlenstoffschichten gebundenem Stickstoff.

Man kann sich vorstellen, daß Cyanwasserstoff an der Kohlenstoffoberfläche chemisorbiert wird, z.B. durch Additionsreaktionen. Auf diese Weise sind viele Möglichkeiten vorstellbar, wie Stickstoffatome in die Sechseckschichten eingebaut werden können. Dabei ist zu bedenken, daß Kohlenstoffe, insbesondere Ruße, bei hoher Temperatur (zwischen 1000°C und 1400°C) stets Wasserstoff abspalten (53), d.h. es können Wasserstoffatome sowohl abgespalten werden, wie auch zur Absättigung freier Valenzen gebunden werden.
z.B.





Es ist auch eine andere Möglichkeit denkbar bei der Cyanwasserstoff-Behandlung Stickstoffatome an die Kohlenstoffoberfläche zu chemisorbieren: Am Rand der Kohlenstoffoberfläche könnten HCN-Moleküle außerhalb der Ebene der Sechseckschichten des Kohlenstoffs addiert werden und zyklisieren, aber dann ist der Stickstoff nicht Bestandteil eines aromatischen Systems. Durch Wasserstoffabspaltung könnte schließlich ein aromatisches System entstehen.



III.3.3. Cyanwasserstoff-Behandlung des oxidierten Rußes Corax 3

In Abschnitt III.3.2. wurde schon über die Möglichkeit gesprochen, daß Cyanwasserstoff an der Kohlenstoffoberfläche addiert werden könnte und unter Abspaltung von Wasserstoff pyridinartige Stickstoff-Verbindungen entstehen können.

Man kann die Kohlenstoffoberfläche durch partielle Verbrennung aktivieren, z.B. im Sauerstoffstrom oder an der Luft bei erhöhter Temperatur. Diese Aktivierung bewirkt, daß ungesättigte Kohlenstoffatome entstehen, die bei einer nachträglichen Cyanwasserstoff-Behandlung als Zentrum für eine additive Chemisorption wirken können. Für diese Behandlung wurde der Ruß Corax 3 ausgewählt, da er im Rohzustand inaktiv ist, wenig Stickstoff enthält und außerdem sich vor allen anderen in dieser Arbeit verwendeten Rußen bei der Cyanwasserstoff-Behandlung gleichmäßig verhielt. Die Tabellen 10 und 11 fassen die Ergebnisse zusammen.

Die Proben wurden nach der katalytischen Aktivitätsmessung mit Wasser ausgewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet, entgast bei 300°C und für einen neuen Aktivitätstest verwendet. Wegen des Gewichtsverlustes wurde die erste katalytische Aktivitätsmessung 3 oder 4 Mal durchgeführt, damit die Substanzmenge für die zweite Aktivitätsmessung (3 oder 2 Mal) und für die dritte Aktivitätsmessung (2 oder 1 Mal) ausreichte. Für die erste, zweite und dritte Aktivitätsmessung wurde jeweils der Mittelwert der Messungen in den Tabellen 6,9 - 11 und 13 eingesetzt. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in der Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 10

Katalytische Aktivität des mit sauren Oberflächenoxiden belegten (an der Luft oxidierten) Rußes Corax 3 nach der Cyanwasserstoff-Behandlung

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$) Messungen 1.	2.	3.	katal. Aktivität ($\mu Mol/gs$) Messungen 1.	2.	3.	nach 3. Messung N-Gehalt (mMol/g)	spezif. OF (m^2/g)
Cor. 3 extr.	89	0,22	0,084			0,007				
Cor. 3 extr. an der Luft oxidiert bei 400°C	297	0,24	0,063			0,019				
Cor. 3 extr. an der Luft oxidiert bei 400°C Ar/900°C/3h	345	0,30	0,759			0,262				
Cor. 3 extr. an der Luft oxidiert bei 400°C HCN/900°C/ 1 1/2h	134	2,23	3,63	6,97	5,17	0,486	0,934	0,693	2,22	135

Tabelle 11

Katalytische Aktivität des mit sauren Oberflächenoxiden belegten (im Sauerstoffstrom oxidierten) Rußes Corax 3 nach der Cyanwasserstoff-Behandlung

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$) Messungen 1.	2.	3.	katal. Aktivität ($\mu Mol/gs$) Messungen 1.	2.	3.	nach 3. Messung N-Gehalt (mMol/g)	spezif. OF (m^2/g)
Cor. 3 extr.	89	0,22	0,084			0,007				
Cor. 3 extr. O_2/400°C	408	0,23	0,095			0,039				
Cor. 3 extr. O_2/400°C Ar/900°C/3h	431	0,23	0,434			0,187				
Cor. 3 extr. O_2/400°C HCN/900°C/ 1 1/2h	160	2,21	4,12	8,59	8,90	0,659	1,37	1,42	2,17	157

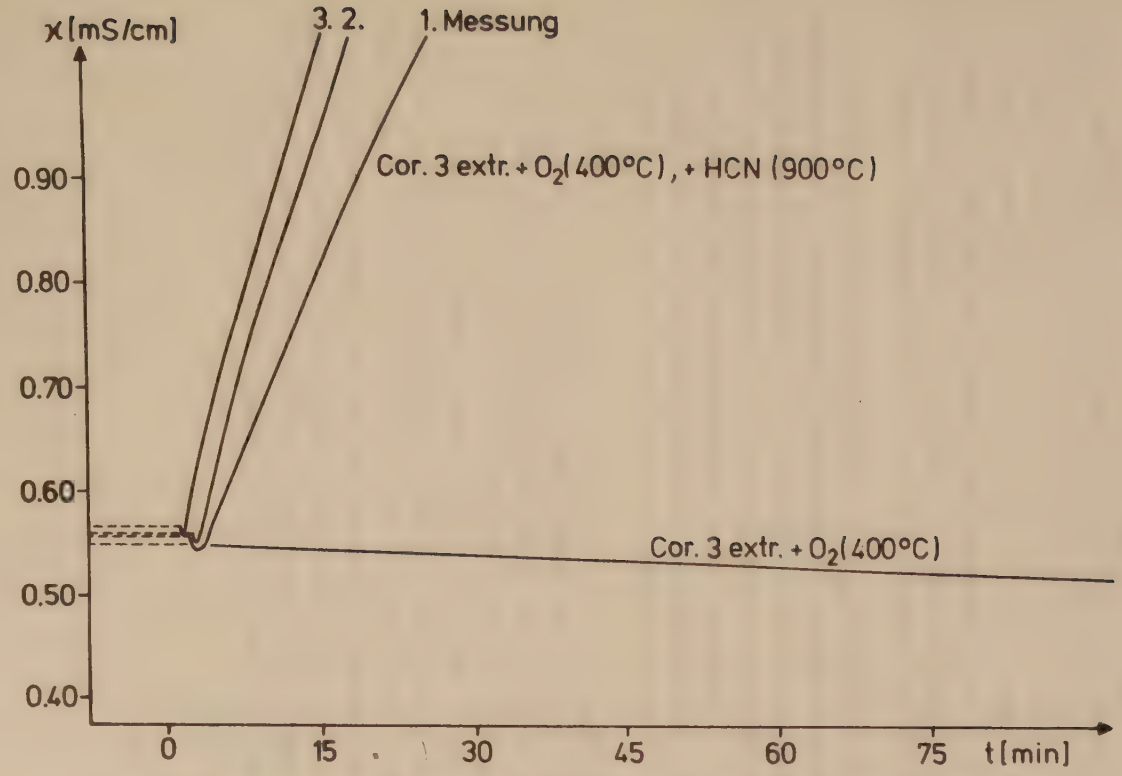


Abb. 15 Katalytische Aktivität von Corax 3 extr. + O_2/400°C nach der Cyanwasserstoff-Behandlung (Oxidation von H_2SO_3)

Die Ergebnisse der Tabellen 10 und 11 zeigen, daß nach der Vergrößerung der Oberfläche durch die Oxidation der Ruß Corax 3 bei der Cyanwasserstoff-Behandlung fast die gleiche Stickstoffmenge aufnahm wie ohne vorherige Oxidation. Die katalytische Aktivität der oxidierten Proben war aber nach der Cyanwasserstoff-Behandlung wesentlich größer als die Aktivität bei dem mit Cyanwasserstoff behandelten nicht oxidierten Ruß.

Die im Sauerstoffstrom oxidierte Probe (große Oberfläche) wurde nach der Cyanwasserstoff-Behandlung aktiver als die mit Luft oxidierte Probe (kleinere Oberfläche), obwohl beide Präparate ungefähr die gleiche Stickstoffmenge aufnahmen.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die katalytische Aktivität der Probe grundsätzlich von der Art der Stickstoff-Verbindungen abhängt und nicht von der Stickstoffmenge, die auf der Oberfläche aufgenommen wurde. Es ist denkbar, daß durch die hergestellten Poren die Kristallite im Inneren der Körnchen zugänglich geworden sind und die Konzentration an pyridinartigen Stickstoff-Verbindungen zugenommen hat.

Bemerkenswert ist, daß die katalytische Aktivität bei der zweiten und bei der dritten Messung größer war als bei der ersten Messung. Man kann hier annehmen, daß durch das Auswaschen der Probe die Oberfläche sauberer wird und die aktiven Zentren mehr zur Geltung kommen können, obwohl die spezifische Oberfläche und der Stickstoff-Gehalt sich nicht veränderten. Auffallend in den Tabellen 10 und 11 ist, daß nach der Cyanwasserstoff-Behandlung der oxidierten Präparate die spezifische Oberfläche stark zurückgeht. Wahrscheinlich sind die Eingänge der Mikroporen, die durch die Oxidation (Aktivierung) entstanden, bei der Cyanwasserstoff-Behandlung blockiert.

Ähnliches Verhalten des Kohlenstoffs fanden Boehm et al. (57) bei der Begasung mit Chlor von porösen Kohlenstoff. Sie stellten fest, daß die Chemisorption von Chlor eine Volumenabnahme der Mikorporen und Mesoporen verursachte.

Es ist bemerkenswert, daß auch die Zersetzung der Oberflächenoxide (in Argon bei 900°C) zu einer Vergrößerung der Stickstoffadsorption (spezifische Oberfläche) führt. Anscheinend wurden blockierte Mikroporen frei. Gleichzeitig steigt die katalytische Aktivität stark an. Beweis, daß saure Oberflächenoxide inhibierend wirken. Natürlich entstanden an der Luft die basischen Oberflächenoxide von neuem.

Von den mit Cyanwasserstoff behandelten Kohlenstoffen wurden zwei Präparate mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen, um die Auswirkung der Säurebehandlung auf die katalytische Aktivität der Präparate zu prüfen. Die nachstehende Tabelle faßt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 12

Einfluß des Waschens mit Salzsäure auf die katalytische Aktivität der mit Cyanwasserstoff behandelten Kohlenstoffe

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	(μMol/gs)
Anthr. extr. + HCN/900°C/1h	262	3,05	13,4	3,51
Anthr. extr. + HCN/900°C/1h + verd. HCl/H_2O gewaschen	235	3,09	3,84	0,902
Cor. 3 extr. + O_2/400°C + HCN/900°C/ 1 1/2h	160	2,21	4,12	0,659
Cor. 3 extr. + O_2/400°C + HCN/900°C/ 1 1/2h + verd. HCl/H_2O gewaschen	162	2,19	4,55	0,737

Bei der mit Cyanwasserstoff behandelten Aktivkohle Anthralur- nahm nach dem Waschen mit HCl/H_2O die katalytische Aktivität stark ab. Die spezifische Oberfläche ist nach dem Waschen etwas kleiner geworden, aber der Stickstoffgehalt blieb konstant.

Bei dem mit Cyanwasserstoff behandelten Ruß, Corax 3 extr., blieben nach dem HCL/H_2O-Waschen die katalytische Aktivität, der Stickstoffgehalt und die spezifische Oberfläche unverändert.

Ähnliches Verhalten der mit Cyanwasserstoff behandelten Kohlenstoffe wurde auch gefunden, wenn sie bei einer zweiten Aktivitätsmessung eingesetzt wurden (siehe Tabelle 6 und 9).

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß vermutlich Adsorption von Salzsäure oder Schwefelsäure bei der Aktivkohle einen Teil der aktiven Zentren blockierte. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die adsorbierten Cl^- oder HSO_4^--Ionen Eingänge zu Mikroporen blockieren, ähnlich wie chemisorbiertes Chlor (57) oder Cyanwasserstoff (vgl. Tab. 10). Bei dem Ruß Corax hatten weder die Salzsäure noch die Schwefelsäure einen Einfluß auf die katalytische Aktivität.

In der folgenden Tabelle werden die katalytischen Aktivitäten der Kohlenstoff-Proben nach der Cyanwasserstoff-Behandlung bzw. nach der Ammoniak-Behandlung verglichen.

Tabelle 13

Katalytische Aktivität des mit sauren Oberflächenoxiden belegten Rußes Corax 3 nach der Behandlung mit Cyannwasserstoff umd mit Ammoniak bei 900°C

Probe	spezif. OF_2 (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$) Messungen 1.	2.	3.	katal. Aktivität ($\mu Mol/gs$) Messungen 1.	2.	3.	nach 3. Messung N-Gehalt (mMol/g)	spezif. OF_2 (m^2/g)
Cor. 3 extr. O_2/400°C	516	0,24	0,03							
Cor. 3 extr. O_2/400°C + HCN/900°C/ 1 1/2h	375	3,01	3,35	4,01	4,83	1,26	1,50	1,81	2,90	278
Cor. 3 extr. O_2/400°C + NH_3/900°C/ 3h	929	2,23	2,46			2,86				

Wie man aus der Tabelle 13 entnehmen kann, sind nach der Behandlung mit Ammoniak bzw. mit Cyanwasserstoff Stickstoff-Verbindungen auf der Oberfläche entstanden, die die Aktivität der Probe stark erhöhten. Allerdings taucht die Frage auf, ob die Stickstoff-Verbindungen nach der Cyanwasserstoff-Behandlung gleicher Art sind wie die Stickstoff-Verbindungen nach der Ammoniak-Behandlung.

Hofmann und Ohlerich (23) haben die Chemisorption von NH_3 auf sauren Oberflächenoxiden bei Aktivkohle untersucht. Sie schlugen die Bildung von NH_2-Gruppen vor, die durch die Umsetzung von Hydroxyl-Gruppen mit Ammoniak entstanden sind.

Tereczki (25) hat bei der Ammoniak-Behandlung von sauren Oberflächen-Oxiden auf Ruß Säure-Amid-Gruppen nachgewiesen , die aus der Reaktion von Carboxyl-Gruppen mit Ammoniak entstehen.

Die beiden oben genannten Arten von Stickstoff-Verbindungen sind aber bei dem bei 900°C mit Cyanwasserstoff oder mit Ammoniak behandelten Kohlenstoff unwahrscheinlich, da bei 900°C die Oberflächenoxide nicht stabil sind.

Es wurde bereits früher (25) nachgewiesen, daß die katalytische Aktivität mit der Menge des pyridinartig gebundenen Stickstoffs steigt. Die Behandlung mit Cyanwasserstoff sollte diese Hypothese unterstützen, daß Stickstoffatome in den Kohlenstoffschichten eingebaut sind.

Tabelle 14

Mittelwertauswertung der katalytischen Aktivitätsmessungen

a) Probe: Corax 3 extr.
an der Luft oxidiert bei 400°C
+ HCN/900°C
spezif. OF 134 m^2/g; N-Gehalt 2,23 mMol/g

1. Katal. Aktivitätsmessung (nMol/m^2s)

3,98	(50 m^2)
3,64	(50 m^2)
2,84	(50 m^2)
4,05	(50 m^2)

$\bar{X}$ = 3,63

2. Katal. Aktivitätsmessung (nMol/m^2s)

8,42	(50 m^2)
5,91	(50 m^2)
6,57	(50 m^2)

$\bar{X}$ = 6,97

3. Katal. Aktivitätsmessung (nMol/m^2s)

5,68	(50 m^2)
4,66	(50 m^2)
(4,77)	(45 m^2)

$\bar{X}$ = 5,17

b) Probe: Corax 3 extr.
O_2/400°C
+ HCN/900°C
spezif. OF 160 m^2/g; N-Gehalt 2,21 mMol/g

1. Katal. Aktivitätsmessung (nMol/m^2s)

4,04	(50 m^2)
4,19	(50 m^2)
4,12	(50 m^2)

$\bar{X}$ = 4,12

2. Katal. Aktivitätsmessung (nMol/m^2s)

9,89	(50 m^2)
7,28	(50 m^2)
(4,96)	(44 m^2)

$\bar{X}$ = 8,59

3. Katal. Aktivitätsmessung
($nMol/m^2s$)

9,03 (50 m^2)
8,77 (50 m^2)
(6,33) (39 m^2)

$\bar{X}$ = 8,90

c) Probe: Corax 3 extr.
O_2/400°C
+ HCN/900°C
spezif. OF 375 m^2/g; N-Gehalt 3,01 mMol/g

1. Katal. Aktivitäts-
messung ($nMol/m^2s$)

3,35 (50 m^2)
3,28 (50 m^2)
3,41 (50 m^2)

$\bar{X}$ = 3,35

2. Katal. Aktivitäts-
messung ($nMol/m^2s$)

4,17 (50 m^2)
4,02 (50 m^2)

$\bar{X}$ = 4,01

3. Katal. Aktivitätsmessung
($nMol/m^2s$)

4,83 (50 m^2)

d) Probe: Corax 3 extr.
+ NH_3/900°C
spezif. OF 651 m^2/g; N-Gehalt 2,35 mMol/g

1. Katal. Aktivitäts-
messung ($nMol/m^2s$)

4,20 (50 m^2)
3,43 (50 m^2)
3,02 (50 m^2)
3,09 (50 m^2)

$\bar{X}$ = 3,44

2. Katal. Aktivitäts-
messung ($nMol/m^2s$)

2,48 (50 m^2)
2,85 (50 m^2)
3,48 (50 m^2)

$\bar{X}$ = 2,94

3. Katal. Aktivitätsmessung ($nMol/m^2s$)

3,56	(50 m^2)
4,18	(50 m^2)
(4,81)	(50 m^2)
$\overline{X}$ = 3,87	

e) Probe: Anthralur extr.
+ HCN/900°C
spezif. OF 262 m^2/g; N-Gehalt 1,19 mMol/g

1. Katal. Aktivitätsmessung ($nMol/m^2s$)

12,7	(50 m^2)
13,4	(50 m^2)
13,8	(50 m^2)
$\overline{X}$ = 13,3	

2. Katal. Aktivitätsmessung ($nMol/m^2s$)

9,09	(50 m^2)
(7,06)	(32 m^2)
$\overline{X}$ = 9,09	

3. Katal. Aktivitätsmessung ($nMol/m^2s$)

1,79	(50 m^2)

Die katalytischen Aktivitätswerte, die in Klammern stehen, wurden nicht zur Mittelwertsbildung herangezogen.

III.4. Ammoniak-Behandlung der Aktivkohle Eponit mit verschiedenen Reaktionszeiten

In diesem Abschnitt wird die Chemisorption von Ammoniak an Aktivkohle bei verschiedenen Reaktionszeiten behandelt. Es wurde die Aktivkohle Eponit verwendet und die Behandlung bei 600°C und bei 900°C durchgeführt. Die Tabellen 15 und 16 fassen die Ergebnisse zusammen.

Aus Tabelle 15 ist ersichtlich, daß bereits nach 15 Minuten eine Belegung der Oberfläche mit Stickstoff erfolgte, danach steigt der Stickstoffgehalt kaum. Nach der Ammoniak-Behandlung bei 600°C ändert sich die spezifische Oberfläche fast nicht und auch der Gewichtsverlust ist gering und unabhängig von der Reaktionszeit. Der Gewichtsverlust ist also wohl auf den Verlust von Verunreinigungen zurückzuführen, die durch Extraktion nicht entfernt werden konnten. Die katalytische Aktivität ist dem N-Gehalt ungefähr proprtional.

Die Tabelle 16 zeigt, daß bei 900°C die Belegung der Aktivkohle Eponit mit Stickstoff anfänglich rasch und in großen Mengen erfolgt, danach nahm der Stickstoffgehalt nur noch langsam zu. Die Zunahme entspricht der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, vor allem wenn man berücksichtigt, daß bei mikroporösen Kohlenstoffen wegen der Füllung der engsten Kapillaren bei sehr niedrigen relativen Drücken bei der Stickstoffadsorption zu große Oberflächen berechnet werden. Bei 900°C ist die Zersetzung des Ammoniaks sehr weit fortgeschritten (Ammoniak zerfällt ab 655°C an Kohle) und reagiert mit Kohlenstoff unter anderem zu Methan, Cyanwasserstoff und Dycian (25, 58). Die Abspaltung dieser Verbindungen verursachte den großen Gewichtsverlust und die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Die mit Ammoniak bei 900°C behandelten Proben zeigen im allgemeinen, unabhängig von der Behandlungsdauer, eine größere Aktivität als die bei 600°C mit Ammoniak behandelten Proben.

Tabelle 15

Stickstoff-Belegung von Eponit extr. mit Ammoniak bei 600°C bei verschiedenen Reaktionszeiten

Behandlungs-dauer (Min)	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)	($\mu MolN/m^2$)	Gewichts-verlust(%)
Eponit extr.	763	0,21	0,32	0,244	-	0
5	779	0,69	1,21	0,94	0,886	2
10	776	0,75	1,39	1,08	0,966	2
15	768	0,71	1,82	1,40	0,924	2
30	770	0,83	2,54	1,96	1,08	2
60	769	0,83	2,12	1,63	1,08	2
180	780	1,19	2,50	1,95	1,53	2

Tabelle 16

Begasung von Eponit extr. mit Ammoniak bei 900°C
bei verschiedenen Zeiten

Behandlungsdauer (Min)	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität (nMol/m^2s)	(μMol/gs)	(μMolN/m^2)	Gewichtsverlust(%)
Eponit extr.	763	0,21	0,32	0,244	-	0
5	815	2,42	4,92	4,01	2,97	9
10	815	2,35	5,43	4,43	2,88	9
15	1028	2,90	5,68	5,83	2,82	20
30	1057	2,81	4,76	5,03	2,66	25
60	1276	3,39	5,11	6,52	2,66	34
180	1763	3,92	6,25	11,02	2,22	76

Die Stickstoffaufnahme erfolgt bei dem Ruß viel langsamer als bei der Aktivkohle. Erst nach 3 Stunden Ammoniak-Begasung bei 600°C hatte der Ruß Corax 3 ca. 0,68 mMol/g Stickstoff gebunden und zeigte eine Aktivität von 0,861 nMol/m^2s. Nach 6 Stunden betrug der Stickstoffgehalt 0,73 mMol/g und die Aktivität 1,095 nMol/m^2s. Die spezifische Oberfläche blieb fast konstant. Nach 3 Stunden Begasung betrug sie 90 m^2/g und nach 6 Stunden 92 m^2/g.

Aber die Belegung ist bei Corax eher viel größer als bei Eponit. Nach 3 Stunden Begasung ergibt sich für Corax 7,56 μMolN/m^2 und nach 6 Stunden 7,93 μMolN/m^2. Bezogen auf den Stickstoff-Gehalt ist bei Eponit die katalytische Leistung viel größer als bei Corax 3 (vgl. Tab. 17).

Tabelle 17

Katalytische Leistung verschiedener Proben bei der Oxidation von schwefliger Säure

Probe	katal. Leistung (nMol SO_2/μMolN·s)
Cor. 3 extr. NH_3/600°C/3h	0,114
Cor. 3 extr. NH_3/600°C/6h	0,138
Epon. extr. NH_3/600°C/5'	1,366
Epon. extr. NH_3/600°C/10'	1,439
Epon. extr. NH_3/600°C/15'	1,970
Epon. extr. NH_3/600°C/30'	2,352
Epon. extr. NH_3/600°C/60'	1,963
Epon. extr. NH_3/600°C/180'	1,634

III.5. Thermische Umwandlung der Stickstoffverbindungen und deren Auswirkung auf die Aktivität

In Abschnitt III.3. wurde bereits über die verschiedenen Stickstoffverbindungen gesprochen, die bei der Ammoniak-Behandlung an der Kohlenstoffoberfläche entstehen können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, daß sich die katalytische Aktivität der stickstoffhaltigen Ruße oder Aktivkohlen durch Nachbehandlung bei höheren Temperaturen beeinflußen ließ. In diesem Abschnitt wird diese Eigenschaft der Kohlenstoffe etwas ausführlicher untersucht.

Die Aktivkohle Eponit wurde mit Ammoniak bei 600°C begast und anschließend unter Argon- oder Stickstoffgas auf 900°C aufgeheizt, um die Umwandlung der Stickstoffverbindungen zu verfolgen. Die nachstehenden Tabellen fassen die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 18

Umwandlung der Stickstoffverbindungen auf der Oberfläche von Eponit bei 900°C

a) 1.Ansatz: NH_3 Strömungsgeschwindigkeit ca. 33 ml/min

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	(μMol/gs)	Gewichts-verlust(%)
Epon. extr.	763	0,21	0,32	0,244	0
Epon. extr. NH_3/600°C/3h	778	0,96	2,37	1,84	2
Epon. extr. NH_3/600°C/3h Ar /900°C/1h	735	0,71	3,06	2,25	2
Epon. extr. NH_3/600°C/3h Ar /1000°C/ 1h	721	0,69	3,13	2,26	2

b) 2.Ansatz: NH_3-Strömungsgeschwindigkeit ca. 76 ml/min

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	(μMol/gs)
Epon. extr. NH_3/600°C/15'	770	1,06	1,49	1,15
Epon. extr. NH_3/600°C/15' N_2 /900°C/1h	773	0,71	2,50	1,83

c) 3.Ansatz: NH_3-Strömungsgeschwindigkeit ca. 120 ml/min

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	(μMol/gs)
Epon. extr. NH_3/600°C/15'	768	1,72	1,82	1,39
Epon. extr. NH_3/600°C/15' Ar /900°C/1h	750	1,52	3,50	2,63

Die Tabellen zeigen, daß bei 900°C oder 1000°C ein merklicher Teil des Stickstoffgehalts verloren geht und trotzdem die Aktivität zunimmt. Es ist anzunehmen, daß durch die thermische Behandlung bei 900°C die Stickstoffverbindungen in andere aktivere Verbindungen umgewandelt werden. Man soll hier berücksichtigen, daß die thermische Behandlung auch eine Änderung der Bandstruktur und infolgedessen eine Änderung der katalytischen Aktivität der Kohlenstoffe verursachen kann.

Auf Seite 45 wurde über die thermische Behandlung der Aktivkohle Eponit diskutiert. Die Ergebnisse zeigen, daß die thermische Behandlung bei 900°C keine bedeutende Änderung hervorrufen kann. Diese Ergebnisse unterstützen auch die Vermutung, daß die Zunahme der katalytischen Aktivität beim nachträglichen Erhitzen des bei 600°C mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffs wahrscheinlich durch Umwandlungen der Stickstoff-Oberflächenverbindungen bewirkt wird. Außerdem zeigen die Ergebnisse (Tabelle 18), daß der Stickstoffgehalt bei sonst gleichem Parametern(Temperatur, Zeit) mit der Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks steigt.

Ähnlich wie bei der Aktivkohle Eponit, wenn auch nicht so stark, ließ sich bei dem Ruß Corax 3, die von den Stickstoffverbindungen verursachte Aktivität durch thermische Nachbehandlung beeinflußen. Der Ruß Corax 3 extr. wurde mit Ammoniak bei 600°C begast und anschließend auf 1100°C unter Argon aufgeheizt. Es wurde 1100°C ausgewählt, weil in diesem Bereich zwischen 1100°C und 1200°C die optimale Temperatur für die thermische Behandlung des Rußes nachgewiesen wurde (25,33).

Tabelle 19

Thermische Behandlung des mit Ammoniak vorbehandelten Rußes Corax 3

Probe	spezif. $\overline{OF}_2$ (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
Cor. 3 extr.	89	0,22	0,084	0,007
Cor. 3 extr. NH_3/600°C/6h	92	0,73	1,095	0,100
Cor. 3 extr. NH_3/600°C/6h Ar^-/1100°C/6h	90	0,45	1,705	0,153

III.6. Methylamin-Behandlung von parakristallinen Kohlenstoffen

Eine andere Methode Stickstoffverbindungen auf der Kohlenstoffoberfläche zu chemisorbieren ist die thermische Behandlung mit Methylamin. Hier wurde die Begasung einer Aktivkohle und eines Rußes mit Methylamin bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Tabelle 20

Corax 3 extr. nach der Methylamin-Behandlung bei verschiedenen Temperaturen

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	katal. Aktivität ($\mu Mol/gs$)	Gewichtsverlust (%)
Cor. 3 extr. 300°C entgast	83	0,22	0,084	0,007	-
Cor. 3 extr. CH_3NH_2/300°C/ 1/2h	82	0,23	0,08	0,007	1
Cor. 3 extr. CH_3NH_2/500°C/ 1/2h	84	0,26	0,07	0,006	1
Cor. 3 extr. CH_3NH_2/600°C/ 1/2h	82	0,28	0,179	0,015	1
Cor. 3 extr. CH_3NH_2/700°C/ 1/2h	80	0,73	0,402	0,032	1
Cor. 3 extr. CH_3NH_2/900°C/ 1/2h	77	0,99	2,03	0,156	1

Die Tabelle zeigt, daß der Ruß Corax 3 extr. nach der Methylamin-Behandlung ab 600°C aktiv wurde. Besonders aktiv war die Probe nach der Behandlung bei 900°C. Der Ruß zeigt eine geringe Änderung der spezifischen Oberfläche nach der Behandlung. Der Gewichtsverlust beträgt bei allen Temperaturen nur 1%. Der Stickstoffgehalt hat nach einer halben Stunde Begasung bei 900°C stark zugenommen.

Tabelle 21

Katalytische Aktivität von Anthralur extr. nach der Methylamin-Begasung bei verschiedenen Temperaturen

Probe	spezif. O_F (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)	Gewichtsverlust (%)
Antr. extr. 300°C entgast	671	0,65	1,73	1,16	0
Antr. extr. CH_3NH_2/300°C/ 1/2h	639	1,05	2,90	1,85	1
Antr. extr. CH_3NH_2/500°C/ 1/2h	636	1,09	3,11	1,98	1
Antr. extr. CH_3NH_2/700°/ 1/2h	604	2,08	5,52	3,33	14
Antr. extr. CH_3NH_2/900°C/ 1/2h	552	1,97	5,95	3,28	12

Die Ergebnisse zeigen, wie auch erwartet: die Aktivkohle nimmt mehr Stickstoff als Ruß auf. Im Gegensatz zu Corax hat bei der Aktivkohle Anthralur die katalytische Aktivität schon ab 300°C zugenommen. Es ist wahrscheinlich, daß in Gegenwart von Aktivkohle die Zersetzung von Methylamin bei niedrigerer Temperatur einsetzt als ohne Kohlenstoff.

Freies Methylamin zersetzt sich merkbar ab 550°C in Wasserstoff und Cyanwasserstoff (59). $CH_3NH_2 \longrightarrow HCN + 2H_2$ (I). Nach einer Nebenreaktion entsteht Methan und Ammoniak, $CH_3NH_2 + H_2 \longrightarrow CH_4 + NH_3$ (II). Jolley (59) fand durch Partialdruck-Messungen der Produkte, daß sich ca. 80% des Methylamins gemäß Reaktion (I) zersetzt und ca. 20% des Methylamins nach der Reaktion (II) zersetzt. Das heißt, durch die Methylamin-Begasung wurde der Kohlenstoff gleichzeitig mit Cyanwasserstoff und mit Ammoniak behandelt. Offensichtlich war die Einwirkung von Cyanwasserstoff stärker als die von Ammoniak, denn Ammoniak zersetzt sich ab 600°C, dabei entsteht in Gegenwart von Kohlenstoff Cyanwasserstoff.

Die merkbare Abnahme der spezifischen Oberfläche bei der Aktivkohle Anthralur könnte auf zwei Phänomene zurückgeführt werden: erstens, die Blockierung der Mikroporen durch chemisorbierten Cyanwasserstoff, wie es auch bei der Aktivkohle Anthralur nach der Cyanwasserstoff-Behandlung der Fall war (siehe Tab. 9), und zweitens, die Verklebung der Oberfläche und der Poreneingänge durch Abscheidung von Kohlenstoff. Emeléus und Jolley (60) fanden bei der thermischen Zersetzung von Methylamin an Quarz bei 653°C ca. 3% Methan als Zersetzungsprodukt. Methan zersetzt sich aber auch bei dieser Temperatur bereits in Pyrokohlenstoff und Wasserstoff.

III.7. Kohlenstoff-Abscheidung an stickstoffhaltigen Kohlenstoffen

Bei der Behandlung der Kohlenstoff-Proben mit stickstoffhaltigen Gasen entstehen vermutlich auch viele nicht oder wenig aktive Stickstoffverbindungen auf der Oberfläche. Wenn sich diese Verbindungen zersetzen und dem freiwerdenden Stickstoff ein Kohlenstoffgerüst angeboten wird, das gerade pyrolytisch aus der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, z.B. Butan, entsteht, könnten sich möglicherweise aktive, pyridinartig gebundene Stickstoffverbindungen bilden. Nach dieser Überlegung wurden stickstoffhaltige Proben mit Butan bei erhöhter Temperatur behandelt.

Tabelle 22

Effekt der Begasung der mit Ammoniak vorbehandelten Proben mit Butan
(es wurde jeweils eine Stunde begast)

Probe	spezif. O_F (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
Epon. extr. NH_3/600°C/3h	778	0,96	2,37	1,844
Epon. extr. NH_3/600°C/3h C_4H_{10}/700°C/1h	136	0,51	0,75	0,102
Epon. extr. NH_3/600°C/3h C_4H_{10}/900°C/1h	2	0,015	-	-

Die Ergebnisse zeigen, daß bereits nach einer Stunde Begasung mit Butan bei 700°C oder bei 900°C die Oberfläche mit einer Kohlenstoff-Schicht bedeckt wurde und infolgedessen die katalytische Aktivität der Probe verloren ging. Die spezifische Oberfläche zeigte eine starke Abnahme. Ganz offensichtlich werden die Eingänge zum Porensystem verschlossen. Die Behandlungszeit wurde deshalb stark verringert.

Tabelle 23

Effekt einer 10 minutigen Begasung der mit Ammoniak vorbehandelten Probe mit Butan bei 900°C

Probe	spezif. O_F (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
Epon. extr. NH_3/600°C/3h	778	0,96	2,18	1,69
Epon. extr. NH_3/600°C/3h C_4H_{10}/900°C/ 10'	467	0,68	1,58	0,737

Obwohl die Behandlungszeit auf 10 Minuten reduziert wurde, nahm die spezifische Oberfläche immer noch stark ab. Es wurde eine weitere Begasung mit Butan (10 Minuten) durchgeführt und zwar bei einer Probe bei der die Stickstoffumwandlung bei erhöhter Temperatur schon durchgeführt worden war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 24 zusammengefaßt.

Tabelle 24

Effekt der Begasung (10 Minuten) eines mit Ammoniak und danach thermisch vorbehandelten Präparates mit Butan

Probe	spezif. O_F (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
Epon. extr. NH_3/600°C/15' Ar /900°C/1h	750	1,52	3,50	2,63
Epon. extr. NH_3/600°C/15' Ar /900°C/1h C_4H_{10}/900°C/ 10'	546	1,09	2,26	1,23

Alle Ergebnisse stimmen darin überein, daß durch die Bedeckung der Oberfläche mit einer neugebildeten Kohlenstoffschicht die aktiven Zentren der Kohlenstoffoberfläche unzugänglich werden.

Eine Behandlung der Kohlenstoff-Probe mit einer Mischung der Gase Ammoniak und Butan führt zu dem gleichen Ergebnis: die spezifische Oberfläche nimmt ab. Hier wirken beide Gase auf die Oberfläche gegenläufig. Durch die Stickstoffaufnahme entstehen aktive Zentren, die von Kohlenstoff bedeckt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 25 zusammengefaßt.

Tabelle 25

Effekt einer gleichzeitigen Einwirkung von pyrolytisch zersetzten Ammoniak und Butan auf die Aktivkohle Eponit extr.

Probe	spezif. $O\bar{F}_2$ (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
Epon. extr. $NH_3:C_4H_{10}$=3:1 600°C/1h	686	0,77	1,97	1,35
Epon. extr. $NH_3:C_4H_{10}$=1:1 700°C/1h	123	0,62	0,81	0,099

Ähnliche Resultate wurden bei der Behandlung des Rußes Corax 3 extr. mit Butan festgestellt. Die Tabelle 26 enthält die Ergebnisse. Die Behandlung wurde bei 1100°C durchgeführt, nach der Annahme, daß bei 1100°C die Umwandlung der Stickstoffverbindungen stattfindet, wie bereits auf Seite 75 ausgesprochen wurde; dadurch könnte sich die Zahl der aktiven Stickstoffverbindungen erhöhen.

Tabelle 26

Effekt einer Behandlung des mit Ammoniak vorbehandelten Rußes Corax 3 extr. mit Butan (10 Minuten bei 1100°C)

Probe	spezif. $O\bar{F}_2$ (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
Cor. 3 extr. NH_3/600°C/6h	92	0,73	1,095	0,100
Cor. 3 extr. NH_3/600°C/6h C_4H_{10}/1100°C/10'	82	0,49	0,947	0,078

Die katalytische Aktivität nahm bei diesem Versuch vergleichsweise wenig ab.

III.8. Vergiftung der Katalysatoren mit organischen Stoffen bei der Oxidation von schwefliger Säure

Es wurde früher festgestellt (33), daß Zusätze von Fremdstoffen bei der Oxidation schwefliger Säure den Katalysator vergiften können. Das heißt, wenn die Katalysatoroberfläche durch Adsorption kontaminiert wird, nimmt die katalytische Aktivität ab. Diese Feststellung wurde unterstützt durch ein Experiment, bei dem die basischen bzw. sauren Gruppen der Kohlenstoffoberfläche durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge bzw. Salzsäure neutralisiert wurden. Nach dieser Behandlung nahm die Aktivität ab. Bisher ist es noch nicht gelungen, eine Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Zahl von basischen oder sauren Gruppen festzustellen. Das Problem wird dadurch kompliziert, daß die sauren Zentren in der sauren Reaktionslösung wieder regeneriert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß weiterer organischer Stoffe auf die Aktivität einer Aktivkohle und eines Rußes überprüft.

III.8.1. Zusatz von Aceton

Bei den früheren Versuchen war die Vergiftung durch Zusatz von iso-Butanol untersucht worden. Es ist aber denkbar, daß die Wirkung von iso-Butanol auf der Konkurrenzreaktion mit einer aktivierten Sauerstoffspezies beruht. Deshalb wurde jetzt in einer Versuchsserie die Wirkung von Propanol mit der von Aceton verglichen, das viel schwieriger zu oxidieren ist als iso-Propanol. Das Adsorptionsverhalten von iso-Propanol und von Aceton sollte hingegen sehr ähnlich sein.

Die Zugabe von 1 ml Aceton zur $1{,}65 \cdot 10^{-3}$ Mol/l SO_2-Lösung hatte keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Bei Zugabe von 5 ml Aceton trat eine kleine Abnahme auf. Bei der Zugabe des

Katalysators war die Leitfähigkeitsabnahme aber kleiner als in der SO_2-Lösung ohne Aceton-Zusatz.

Bei einer Zugabe von 10 ml Aceton ist das Minimum praktisch verschwunden und die Aktivität des Katalysators hat stark abgenommen.

Es liegt nahe anzunehmen, daß adsorbiertes Aceton die aktiven Zentren blockiert, unter anderem die basischen Oberflächenoxide, die für die anfängliche Leitfähigkeit infolge der Adsorption von schwefliger Säure verantwortlich sind (50). Setzt man das Aceton (0,5 ml) nach Beginn der Oxidation (ca. 10 Minuten) zu, verringert sich die katalytische Aktivität des Kohlenstoffs viel weniger, als wenn die Zugabe vor dem Reaktionsbeginn erfolgt (siehe Abb. 16). Nach 10 Minuten waren erst ca. 15% der schwefligen Säure oxidiert. Ein erheblicher Teil des SO_2 bzw. der HSO_3^--Ionen waren noch in der Lösung. Es ist erstaunlich, daß in diesem Fall der Zutritt der schwefligen Säure zur Katalysator-Oberfläche so viel weniger behindert wird. Vielleicht beruht dies darauf, daß die Poren mit reinem Wasser (+ SO_2) gefüllt sind und Aceton erst langsam eindiffundiert. Wenn der Katalysator zu H_2O/Aceton-Mischung gegeben wird, füllen sich die Poren mit der Mischung, d.h. Aceton kommt gleich an die aktiven Zentren. Tabelle 27 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 27

Katalytische Oxidation schwefliger Säure in Gegenwart von Aceton; als Katalysator diente
Eponit extr.
oxidiert an Luft bei 400°C
+ NH_3/600°C
spezif. OF 830 m^2/g; N-Gehalt 3,44 mMol/g
(vorgelegt waren 250 ml schwefliger Säure)

a) Acetonzusatz vor dem Reaktionsbeginn

Volumen (ml)	Konzentration (Mol/l)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
0	0	2,84	2,36
0,5	0,027	2,08	1,73
1,0	0,054	1,90	1,58
5,0	0,267	1,08	0,896
10,0	0,523	0,37	0,307

b) Acetonzusatz 10 Minuten nach Reaktionsbeginn

Volumen (ml)	Konzentration (Mol/l)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
0	0	2,40	1,99
0,5	0,027	1,79	1,49
1,0	0,054	1,77	1,47
5,0	0,267	1,42	1,18
10,0	0,523	1,39	1,15

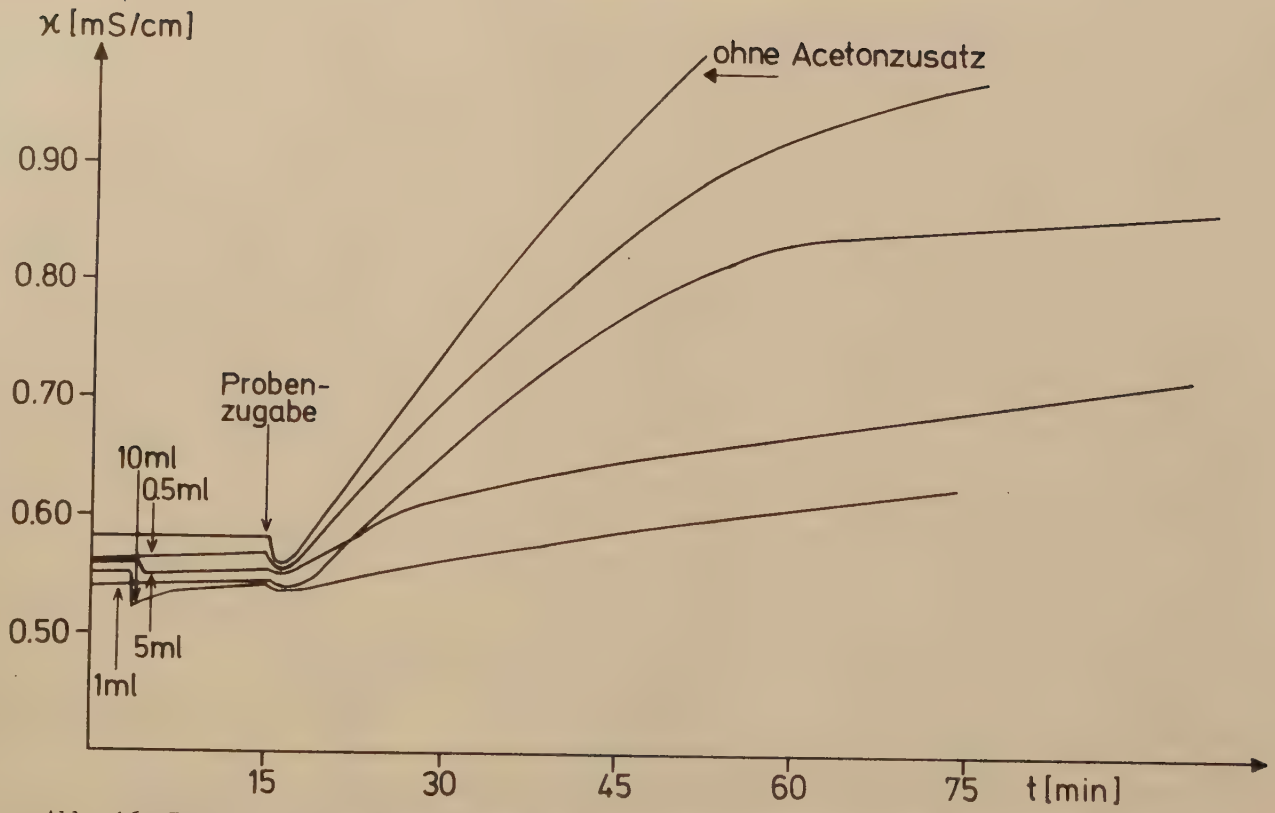


Abb. 16a Einfluß von Acetonzusätzen auf die katalytische Aktivität von Eponit extr. oxidiert an der Luft bei 400°C, NH_3/600°C. Acetonzusatz vor dem Reaktionsbeginn.

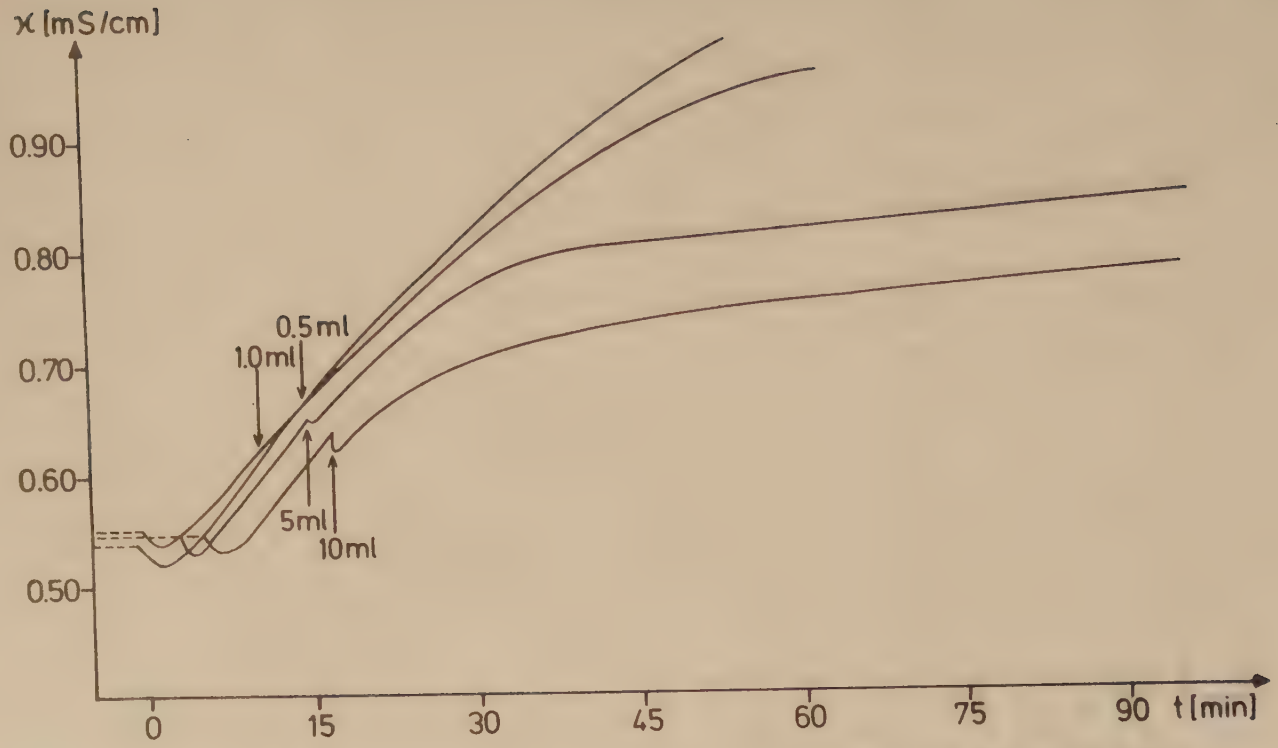


Abb. 16b Einfluß von Acetonzusätzen auf die katalytische Aktivität von Eponit extr. oxidiert an der Luft bei 400°C, NH_3/600°C. Acetonzusatz 10 Min. nach Reaktionsbeginn.

III.8.2. Zusatz von Alkoholen

Nach der Annahme, daß Aceton und iso-Propanol eine ähnliche Wirkung auf die katalytische Aktivität des Kohlenstoffs verursachen könnten, wurde iso-Propanol und auch n-Propanol vor dem Reaktionsbeginn zugegeben. Allerdings könnte die Wirkung von iso-Propanol etwas stärker als die von Aceton sein, denn Alkohole sind leichter oxidierbar als Ketone. Die nachstehenden Ergebnisse (Tab. 28) unterstützen die gemachte Annahme. Die Alkohole wirken bei vergleichbarer Konzentration etwas stärker vergiftend als Aceton. Man kann annehmen, daß die Adsorption bei praktisch gleicher Molekülgröße annähernd gleich groß sein dürfte. Aus den Ergebnissen folgt, daß die Alkohole sowohl durch Blockierung der Oberfläche, als auch durch Konkurrenz um die oxidierenden Spezies wirken. Ganz offensichtlich verläuft die Oxidation der schwefligen Säure viel schneller als die der Alkohole, denn bei viel größeren Konzentrationen des Alkohols wird die SO_2-Oxidation relativ wenig gehemmt.

Tabelle 28

Katalytische Oxidation schwefliger Säure in Gegenwart von Alkoholen; als Katalysator diente
Eponit extr.
oxidiert an der Luft bei 400°C
+ NH_3/600°C
spezif. OF 830 m^2/g; N-Gehalt 3,44 mMol/g
(vorgelegt waren 250 ml schwefliger Säure)

a) iso-Propanolzusatz vor dem Reaktionsbeginn

Volumen (ml)	Konzentration (Mol/l)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
0	0	2,84	2,36
0,5	0,026	1,35	1,12
1,0	0,052	1,17	0,969
5,0	0,254	0,950	0,789
10,0	0,499	0,890	0,739

b) n-Propanolzusatz vor dem Reaktionsbeginn

Volumen (ml)	Konzentration (Mol/l)	Katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
0	0	2,84	2,36
0,5	0,027	1,32	1,10
1,0	0,053	1,07	0,888
5,0	0,261	0,809	0,671
10,0	0,512	0,579	0,478

III.8.3. Zusatz von Nitrobenzol

Analoge Versuche wurden mit Nitrobenzol unternommen. Bereits früher (50) war festgestellt worden, daß Zusatz von 0,5 ml Benzol zu 500 ml Reaktionslösung die Reaktion weitgehend vergiftet. Nitrobenzol ist in Wasser etwas besser löslich als Benzol, daher werden die Versuche mit Nitrobenzol wiederholt. In der Tabelle 29 ist die Wirkung von Nitrobenzol auf die katalytische Aktivität eines vorbehandelten Rußes gezeigt.

Tabelle 29

Katalytische Oxidation schwefliger Säure in Gegnwart von Nitrobenzol; als Katalysator diente
CK 3 (roh)
+ NH_3/900°C
600°C entgast
spezif. OF 786 m^2/g; N-Gehalt 2,77 mMol/g
(vorgelegt waren 250 ml schwefliger Säure)

a) Nitrobenzolzusatz vor dem Reaktionsbeginn

Volumen (ml)	Konzentration (mMol/l)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
0	0	0,94	0,738
0,1	3,90	0,27	0,212
0,2	7,80	0,15	0,118
0,5		0,06	0,047
1,0		0,0	0,0

b) Nitrobenzolzusatz ca. 30 Minuten nach Reaktionsbeginn

Volumen (ml)	Konzentration (mMol/l)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
0	0	0,85	0,668
0,1	3,90	0,31	0,244
0,2	7,80	0,28	0,220
0,5		0,0	0,0

Ein Zusatz von Nitrobenzol zur SO_2-Lösung hatte keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Die Nichtmischbarkeit von Nitrobenzol mit Wasser bewirkte bei großer Nitrobenzol-Zugabe die Entfernung des Kohlenstoffs aus der wässrigen Phase (der Kohlenstoff wird von Nitrobenzolschicht aufgenommen) und verhinderte dadurch seine katalytische Wirkung auf die SO_2-Oxidation. Interessant ist allerdings, daß bereits 0,1 ml (= 120 mg) Nitrobenzol eine merkbare vergiftende Wirkung auf die Probe zeigt. Bei dieser Menge kann man nicht von der Ausbildung zweier Phasen sprechen, denn es lösen sich bei 25°C 0,19 g Nitrobenzol in 100 ml Wasser (61), in 250 ml also 0,4 ml.

Auch Nitrobenzol hat Einfluß auf das auf Adsorptioneffekten beruhende Leitfähigkeitsminimum (siehe Abb. 17). Die Abbildung 17 zeigt, daß bei Zugabe des Kohlenstoffs in Gegenwart von Nitrobenzol die Leitfähigkeit weniger abnimmt als in Abwesenheit von Nitrobenzol. Die Induktionsperiode bis zum Start der Reaktion hat sich verdoppelt gegenüber der Induktionsperiode ohne Zusatzstoff.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Vergiftung auf der Adsorption der Substanzen an der Kohlenstoffoberfläche beruht. Durch Adsorption der organischen Moleküle wird der freie Zutritt der Reaktionspartner (SO_2,O_2) an die Oberfläche des Kohlenstoffs gestört.

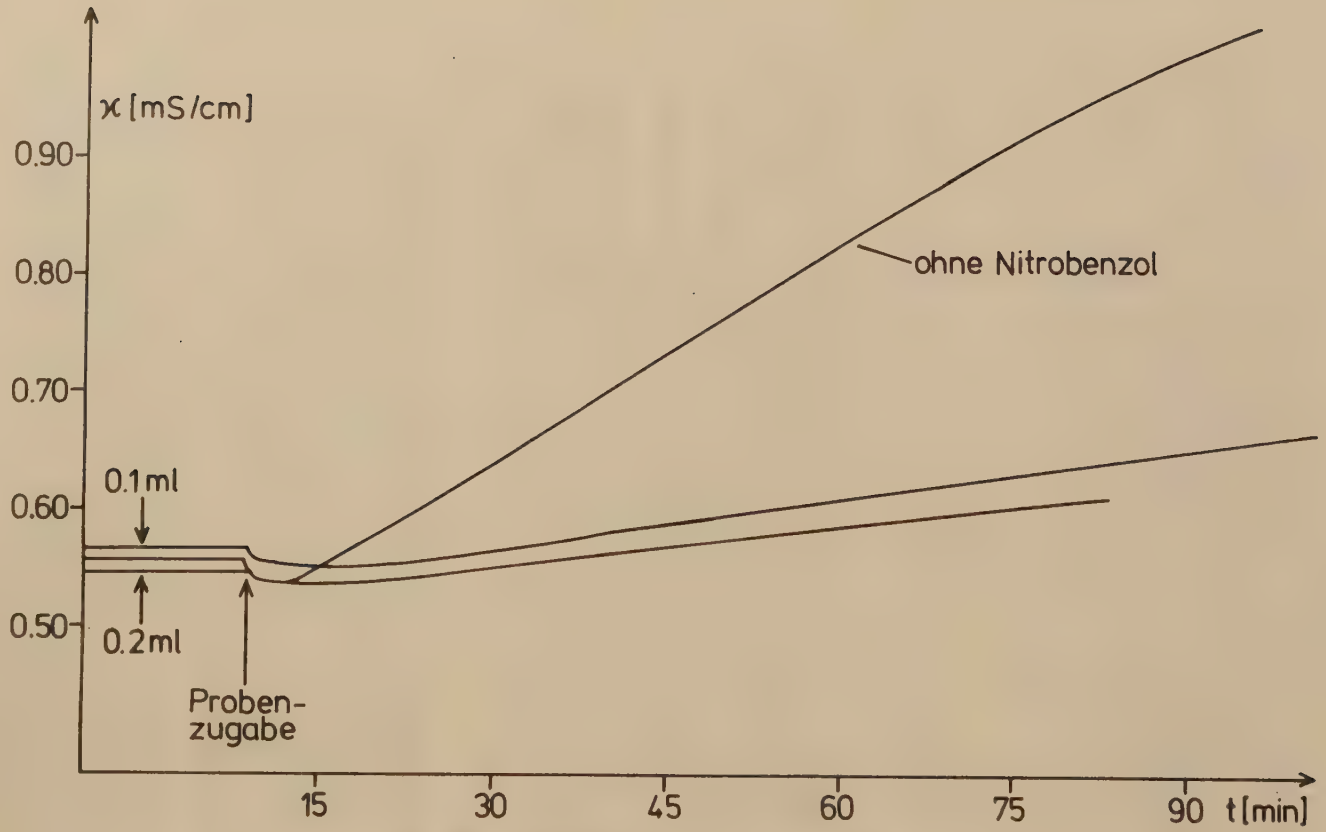


Abb. 17a Einfluß von Nitrobenzolzusätzen auf die katalytische Aktivität von CK 3 (roh) + NH_3/900°C, 600°C entgast. Nitrobenzolzusatz vor dem Reaktionsbeginn

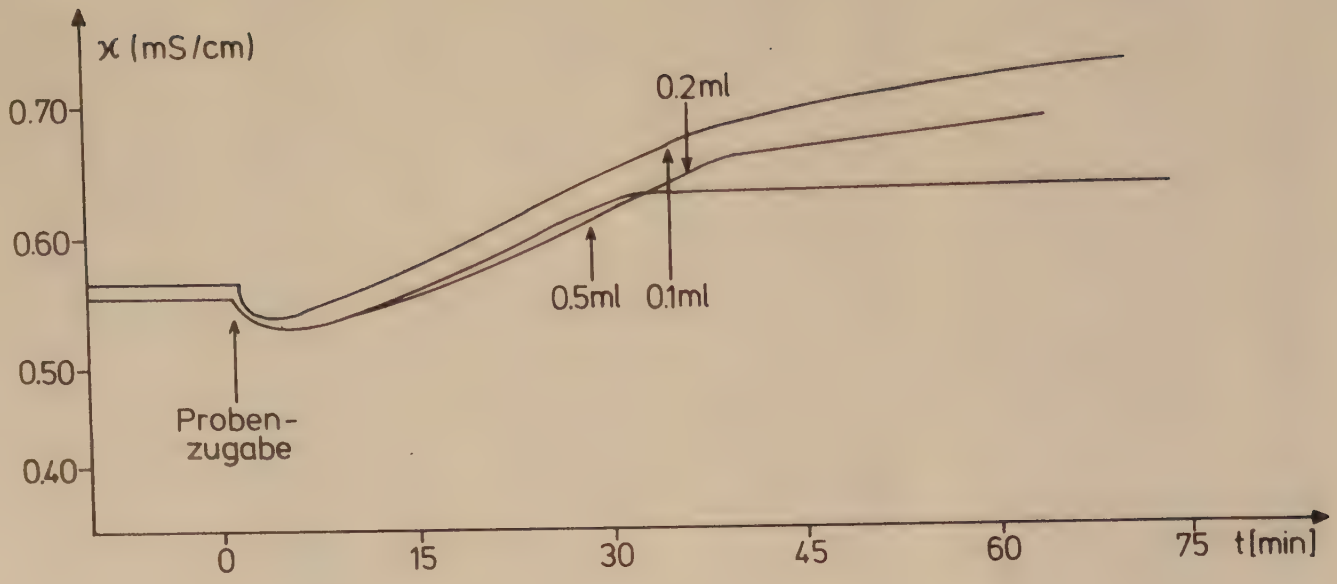


Abb. 17b Einfluß von Nitrobenzolzusätzen auf die katalytische Aktivität von CK 3 (roh) + NH_3/900°C , 600°C entgast. Nitrobenzolzusatz ca. 30 Minuten nach Reaktionsbeginn.

Wenn man die Einwirkung von Aceton und von Nitrobenzol auf den Katalysator bei der Oxidation von schwefliger Säure vergleicht (Tab. 30), bemerkt man sofort, daß Nitrobenzol viel stärker vergiftend wirkt als Aceton. Sicherlich spielt die teilweise Entfernung des Katalysators aus der wässrigen Phase eine Rolle, aber auch die Molekülgröße hat einen Effekt bei der Bedeckung der Oberfläche. Der Platzbedarf von Nitrobenzol ist im Vergleich mit Aceton größer und die für die Bedeckung der Oberfläche und die Verstopfung von Mikroporen erforderliche Zahl von Molekülen wird kleiner.

Tabelle 30

Vergleich der Wirkung von Aceton und von Nitrobenzol (Zugabe 10 Minuten nach dem Reaktionsbeginn) auf den Katalysator bei der Oxidation von schwefliger Säure

Probe	zugesetzter Stoff	Vol. (ml)	Konz. (Mol/l)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
CK 3 (roh)	-	-	0	0,94	0,738
NH_3/900°C/2,5h	Aceton	0,5	0,027	0,70	0,550
600°C entgast	Nitrobenzol	0,5		0,0	0,0
spezif. OF 786 m^2/g	Aceton	1,0	0,054	0,58	0,456
N-Gehalt 2,77 $\frac{mMol}{g}$	Nitrobenzol	1,0		0,0	0,0
Epon. extr.	-	-	0	2,40	1,99
oxid. Luft 400°C	Aceton	0,5	0,027	1,79	1,486
NH_3/600°C	Nitrobenzol	0,5		0,0	0,0
spezif. OF 830 $\frac{m^2}{g}$					
N-Gehalt 3,44 $\frac{mMol}{g}$					

III.8.4. Verlauf der Oxidation von schwefliger Säure in mit organischen Stoffen gesättigten Lösungen

Hier wurde die katalytische Aktivität des Katalysators in einer wässrigen, mit organischen Stoffen gesättigten Lösung geprüft. Es wurden aromatische Verbindungen und in Wasser gut lösliche hydroxyl-haltige Verbindungen ausgewählt, wie z.B. Nitrobenzol, p-Nitrophenol und Glukose. Die organischen Stoffe wurden in entsalztem, siedendem (CO_2-freiem) Wasser unter kräftigen Umschütteln (Scheidetrichter) in Lösung gebracht. Mit dieser Lösung wurde die Oxidation von schwefliger Säure wie üblich durchgeführt.

Alle Stoffe hemmten die Oxidation der schwefligen Säure, und zwar p-Nitrophenol und Nitrobenzol viel stärker als Glukose. Bei Zugabe des Kohlenstoffs nahm die Leitfähigkeit kaum ab, die Induktionsperiode war aber erheblich länger als in Abwesenheit von organischen Stoffen. Die Leitfähigkeitskurven sind in Abbildung 18 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 zusammengefaßt.

Tabelle 31

Katalytische Oxidation schwefliger Säure in einer gesättigten Lösung organischer Stoffe;
als Katalysator diente
CK 3 (roh)
+ NH_3/900°C
spezif. OF 786 m^2/g; N-Gehalt 2,27 mMol/g

zugesetzter Stoff	Menge/ 100ml	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
-	-	0,894	0,703
Glukose	5,71g	0,146	0,115
Nitrobenzol	0,16ml	0,076	0,060
p-Nitrophenol	1,18g	0,050	0.039

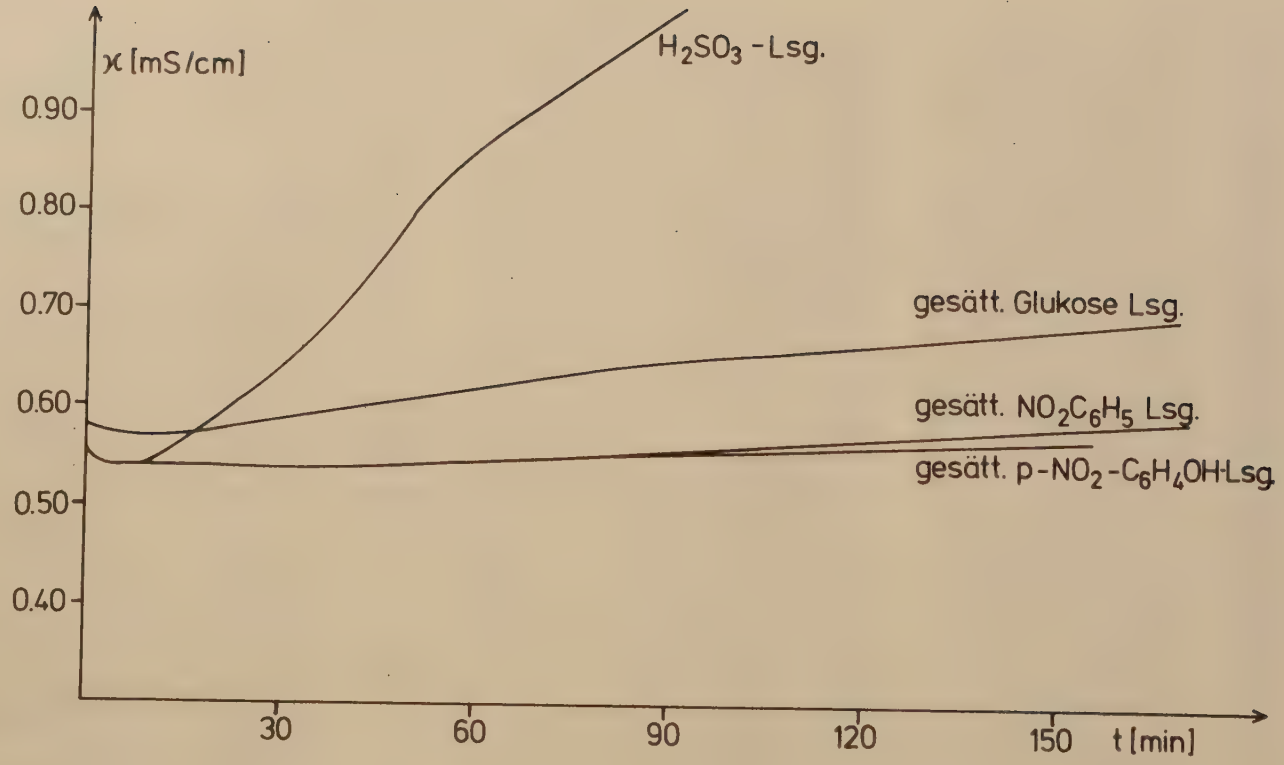


Abb. 18 Katalytische Aktivität von CK 3(roh) + NH_3/900°C bei der Oxidation schwefliger Säure in einer gesättigten Lösung organischer Stoffe

III.9. Katalytische Aktivität von dispergiertem Cu-Phthalocyanin auf Kohlenstoff

Seit einigen Jahren wird die katalytische Aktivität von Schwermetall-Verbindungen bei der elektrochemischen Sauerstoff-Reduktion untersucht (62). Die ersten untersuchten Verbindungen waren Co-Phthalocyanin und Fe-Phthalocyanin (65), die eine ähnlich Struktur besitzen wie sie das Häm im Hämoglobin aufweist. Es handelt sich um N-4-Chelate von Übergangsmetallen, d.h. das Zentralatom ist über vier Stickstoffatome quadratisch koordiniert. Solche Verbindungen besitzen die Fähigkeit Sauerstoff mehr oder minder fest zu binden und die Oxidationsreaktion zu beschleunigen.

Später sind noch weitere ähnliche Verbindungen entdeckt worden z.B. Co-Tetraphenylporphyrin, Co-Dibenzotetraazaannulen (66, 67) und Fe-Anthrachinocyanin. Nach Untersuchungen von Hock und Kropf (68) kann auch Cu-Phthalocyanin als Katalysator für die Autoxidation von Cumol und anderen Benzolkohlenwasserstoffen, z.B. Toluol, p-Xylol, Äthylbenzol verwendet werden.

Die extrem geringe Löslichkeit dieser Metallchelate ist an sich eine notwendige Bedingung für ihre Eigenschaft als heterogener Katalysator, denn sie sollen an der Oberfläche des Trägers auf Dauer fixiert bleiben.

Jahnke (65) zeigte, daß unter gewissen Bedingungen die Sauerstoff-Reduktion in verdünnter Schwefelsäure mit Phthalocyanin auf bestimmten Trägern, z.B. Kohlenstoff, besser erfolgte als an Platin.

In diesem Zusammenhang ist die starke Aktivierung von Fe-Phthalocyanin durch Ruß zu erwähnen. Ruße mit basischen Oberflächenoxiden haben einen positiven Effekt auf dem Komplex (65).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Cu-Phthalocyanin hergestellt und auf Ruß dispergiert mit der Absicht, dessen katalytische Aktivität zu verbessern. (Die Herstellung ist auf S. 31 beschrieben) Dazu wurde der Ruß Corax ausgewählt, der eine geringe Aktivität bei der Oxidation von schwefliger Säure hat.

Tabelle 32

Katalytische Aktivität des Rußes Corax 3 extr. nach der Cu-Phthalocyanin-Belegung

Probe	spezif. $O\bar{F}_2$ (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	Cu-Gehalt (%)	katal. Aktivität (nMol/m^2s) Messungen			katal. Aktivität (μMol/gs) Messungen		
				1.	2.	3.	1.	2.	3.
Cor. 3 extr.	89	0,22		0,084			0,007		
Cor. 3 extr. + Cu-Phthalocyanin 240° entgast	97	0,61	1,12	0,386	0,314	0,180	0,037	0,030	0,017

Die Ergebnisse zeigen den positiven Einfluß von Cu-Phthalocyanin auf die katalytische Aktivität des Rußes bei der Oxidation der schwefligen Säure. Die Probe wurde nach dem Auswaschen erneut verwendet, ihre katalytische Aktivität hat sich nach dem zweiten Versuch nicht verändert. In diesem Fall kann man die Differenz der Ergebnisse zwischen der ersten und der zweiten Atkivitätsmessung auf den Einwaageverlust nach dem Auswaschen zurückführen. Beim dritten Einsatz ist die Aktivität merklich reduziert, aber immerhin noch wesentlich größer als bei Corax 3 extr. ohne Cu-Phthalocyanin.

Auch Beck (66) fand eine Instabilität der Elektrokatalysatoren Co-Dibenzotetraazaannulen , Fe-Phthalocyanin und Co-Phthalocyanin unter Langzeitbelastung bei der Sauerstoffreduktion, was von ihm auf die große Löslichkeit des als Zwischenprodukt gebildeten Kations $[MeX]^+$ zurückgeführt wurde.

III.10. Oxidation von Oxalsäure

Die Oxidation von Oxalsäure mit Sauerstoff erfolgt gemäß:

$$HOOC\text{-}COOH + 1/2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

In Abwesenheit eines Katalysators ist die Geschwindigkeit der Reaktion unmeßbar klein. In Gegenwart von Kohlenstoff als Katalysator erfolgt die Oxidation mit meßbarer Geschwindigkeit.

Rideal und Wright (32) zeigten mit Zuckerkohle oder mit Blutkohle als Katalysator, daß die Geschwindigkeit der Reaktion sehr stark von der Oxalsäure-Konzentration abhängt. Sie erhielten ein Maximum bei einer Konzentration entsprechend einem pH-Wert von 2,4.

Garten und Weiss (69) schlugen einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem das Oxalat-Dianion an einem positiv geladenen Zentrum der Kohlenstoffoberfläche adsorbiert wird. Nach diesem Mechanismus sollte die Konzentration der beiden geladenen Spezies vom pH-Wert gegensätzlich beeinflußt werden.

Kurth (33) wies auf, daß die Geschwindigkeit der Oxalsäure-Oxidation überwiegend vom pH-Wert abhängt, was mit der von Garten und Weiss gemachten Annahme übereinstimmt: Bei kleiner und konstanter Oxalsäure-Konzentration wird durch die Erniedrigung des pH-Wertes vor allem die Bildung von positiv geladenen Zentren auf der Kohlenstoffoberfläche begünstigt, was zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt, während bei größeren Oxalsäurekonzentrationen der negative Einfluß auf die Dissoziation der Oxalsäure überwiegt.

Kurth (33) untersuchte die Geschwindigkeit der Oxalsäure-oxidation bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Säure, aber gleichem pH-Wert durch Zugabe von Schwefelsäure und stellte fest, daß mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit leicht abnimmt, was vermutlich

auf die Konkurrenzadsorption von Sulfationen an der Katalysator-Oberfläche zurückgeht.

Wie bei der katalytischen Oxidation von schwefliger Säure ist auch bei der Oxalsäure-Oxidation die Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartial-Druck abhängig. In diesem Zusammenhang beruht die sauerstoffübertragende Wirkung des Kohlenstoffs wohl auf einer Abgabe von Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband an adsorbierte Sauerstoff-Moleküle unter Bildung von Radikalionen, die mit dem gleichzeitig adsorbierten Oxalat-Dianion reagieren könnten.

III.10.1. Katalytische Aktivität verschiedener Kohlenstoffe bei der Oxalsäure-Oxidation

Zur Untersuchung der katalytischen Wirkung der Kohlenstoffe auf die Oxalsäure-Oxidation wurden verschiedene vorbehandelte Ruße und Aktivkohlen ausgesucht. Als Anfangskonzentration der Oxalsäure wurde $c_{Oxalsäure} = 2{,}05$ mMol/l gewählt, denn Kurth (33) fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Konzentration ihr Maximum erreicht. Die Tabelle 33 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

Tabelle 33

Die katalytische Aktivität verschiedener Kohlenstoffe bei der Oxidation von Oxalsäure.($c_{Oxalsäure}$ = 2,05 mMol/l, p_{O_2} = 1bar, Strömungsgeschwindigkeit 2 l/h; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff)

Probe	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	(μMol/gs)
Anthr. extr. 300°C x)	667	0,66	0,070	0,047
Anthr. extr. 600°C x)	710	-	0,115	0,082
Anthr. extr. 700°C x)	725	-	0,292	0,211
Anthr. extr. 800°C x)	726	-	0,409	0,297
Anthr. extr. 1000°C/N_2	648	-	0,454	0,294
Anthr. extr. 1200°C/N_2	494	-	0,229	0,113
Anthr. nicht extr. NH_3/300°C	554	1,22	0,167	0,093
Epon. extr. 300°C x)	757	0,36	0,009	0,007
Epon. extr. NH_3/600°C	747	1,36	0,035	0,026
Epon. extr. Cl_2/6h NH_3/600°C	746	2,99	0,041	0,031
Cor. extr.	89	0,22	0	0
CK 3 extr.	101	0,17	0	0
CK 3 extr. 1000°C/N_2	82	0,17	0,010	0,0008

x) Vergleichswerte von R.Kurth (33)

Alle hier verwendeten, gereinigten oder thermisch behandelten Ruße zeigten keine oder eine sehr kleine Aktivität bei der Oxidation von Oxalsäure. Aktiv waren dagegen die thermisch behandelten Aktivkohlen, wie bereits von R.Kurth (33) festgestellt wurde. Als Vergleichswerte wurden Ergebnisse von Kurth über die katalytische Aktivität der thermisch behandelten Aktivkohlen in die Tabelle 33 aufgenommen. Anthralur hat nach thermischer Behandlung bei 1000°C maximale Aktivität.

Wie erwartet besaßen die mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffe eine größere Aktivität, vor allem war bei der Aktivkohle Eponit die Einwirkung von Ammoniak bemerkenswert, denn Eponit extr. zeigte eine kleine Aktivität. Die Aktivitätssteigerung bei Eponit war allerdings bei der Oxidation von Oxalsäure kleiner als bei der Oxidation von schwefliger Säure.

Um die Wirkung der sauren Oberflächenoxide auf die Oxidation von Oxalsäure zu prüfen, wurden Ruße an der Luft bei 400°-420°C oxidiert und dadurch die Zahl der sauren Gruppen vergrößert. So behandelte Proben zeigten keine katalytische Aktivität. Eine thermische Behandlung der mit sauren Oberflächenoxiden belegten Ruße wurde nicht durchgeführt. Die Carboxyl-Gruppen sind thermisch instabil, wie Bewer (15) gezeigt hatte.

III.10.2. Vergiftungsreaktion

Elektrolytzusatz

Ein Zusatz von Elektrolyten verändert die katalytische Aktivität des Kohlenstoffs unterschiedlich. In Gegenwart einer geringen Sulfationen-Konzentration (0,5 mMol/l) war die Oxidation von Oxalsäure viel weniger gehemmt als in Gegenwart von Nitrationen (33). Es scheint, daß die Adsorption von Sulfationen unspezifisch erfolgt. Das heißt, sie belegen verschiedene Zentren der Kohlenstoffoberfläche oder blockieren

nicht unbedingt die Zentren, die für die Aktivierung verantwortlich sind. Ganz anders verhalten sich Nitrationen. Sie wirken bereits bei kleiner Konzentration vergiftend. Es ist noch nicht bekannt worauf die vergiftende Wirkung von NO_3^- beruht. Sie tritt auch bei der Oxidation von schwefliger Säure auf.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 34 zusammengefaßt.

Tabelle 34

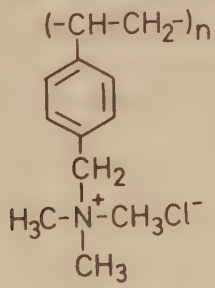
Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation in Gegenwart von KNO_3. Als Katalysator diente Anthralur extr./700°C, spezif. OF 663 m^2/g. $c_{Oxalsäure}$ = 2,05 mMol/l.

KNO_3-Konz. (mMol/l)	katal. Aktivität ($nMol/m^2s$)	($\mu Mol/gs$)
-	0,275	0,182
0,2	0,247	0,164
1,0	0,107	0,071
2,0	0,077	0,051

III.11. Kohlenstoff aus stickstoffhaltigen Polymeren

Bei Rußen und Aktivkohlen wurde nachgewiesen, daß gebundener Stickstoff positiven Einfluß auf die Oxidation der schwefligen Säure oder der Oxalsäure hat. Genau gesagt, beeinflußen stickstoffhaltige Kohlenstoffe die Oxidationsreaktion. Bei wiederholten Messungen fiel aber in den meisten Fällen die katalytische Aktivität ab.

Es erschien daher interessant als Katalysator ein Material einzusetzen, dessen Stickstoffgehalt homogen verteilt ist und nicht nur an oder in der Oberfläche gebunden ist. Geeignetes Material sollte durch Verkoken stickstoffhaltiger organischer Substanzen erhalten werden. Es wurde als Ausgangssubstanz der Anionenaustauscher III der Firma Merck ausgesucht, ein stark basischer Anionenaustauscher:



Der Ionenaustauscher wurde bei 800°C verkokt. Der auf diese Weise gewonnene stickstoffhaltige Kohlenstoff wurde als Katalysator für die Oxidation der schwefligen Säure eingesetzt. Es wird angenommen, daß beim thermischen Abbau die Molekülketten an vielen Stellen gebrochen werden, dabei werden Spaltprodukte entstehen, die sich entweder als ganzes verflüchtigen oder zum Teil mit anderen Gruppen umsetzen und so neue Abspaltprodukte bilden. Als Rückstand bleibt Kohlenstoff mit einem Stickstoffgehalt von ca. 1,19 mMol/g.

Über die Verkokung von Fasern und die thermische Stabilität der gebildeten Stickstoff-Verbindungen wurde bereits öfters geschrieben (70,71). Auch die Behandlung von Kohlenstoff-Fasern durch Naß-Oxidation mit HNO_3 oder die Oxidation an der Luft, in CO_2 oder in Chlor-Atmosphäre wurde untersucht (72). Tereczki (25) fand durch XPS-Messungen, daß nach der Verkokung von PAN-Fasern bei verschiedenen Temperaturen mindestens zwei Arten von Stickstoff-Verbindungen entstanden, deren N1s-Bindungsenergien denen von NH_2-Gruppen und von Pyridin-Stickstoff entsprachen.

III.11.1. Verkokung und Behandlung des Anionenaustauschers III

Die Verkokung wurde in einem Rohrofen (ca. 5 g Substanz) unter Stickstoff als Schutzgas bei 800°C etwa 10 Minuten lang durchgeführt. Nach der Verkokung wurden die grau glänzenden, großen kompakten und harten Stücke im Mörser verrieben, bei 300°C entgast und die spezifische Oberfläche, der Stickstoffgehalt und die katalytische Aktivität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 zusammengefaßt.

Tabelle 35

Die katalytische Aktivität des verkokten und aktivierten Ionenaustauschers III
(Oxidation von H_2SO_3)

Nr.	Probe	Gewichts-verlust (%)	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	katal. Aktivität (nMol/m^2s) Messungen 1.	2.	katal. Aktivität (µMol/gs) Messungen 1.	2.
1	Ionenaustauscher III stark basischer Anionenaustauscher N_2/800°C/10' verkokt	79	105	1,19	0	0	0	0
2	Ionenaustauscher III N_2/800°C/10' verkokt CO_2/850°C/4h	10 (bez. auf Probe 1)	391	1,20	0,101	-	0,04	-
3	Ionenaustauscher III N_2/800°C/10' verkokt CO_2/850°C/8h	30 (bez. auf Probe 1)	540	1,20	0,663	0,199	0,36	0,11
4	Ionenaustauscher III N_2/800°C/10' verkokt CO_2/850°C/8h NH_3/600°C/1h	32 (bez. auf Probe 1)	562	1,96	0,818	0,398	0,46	0,22

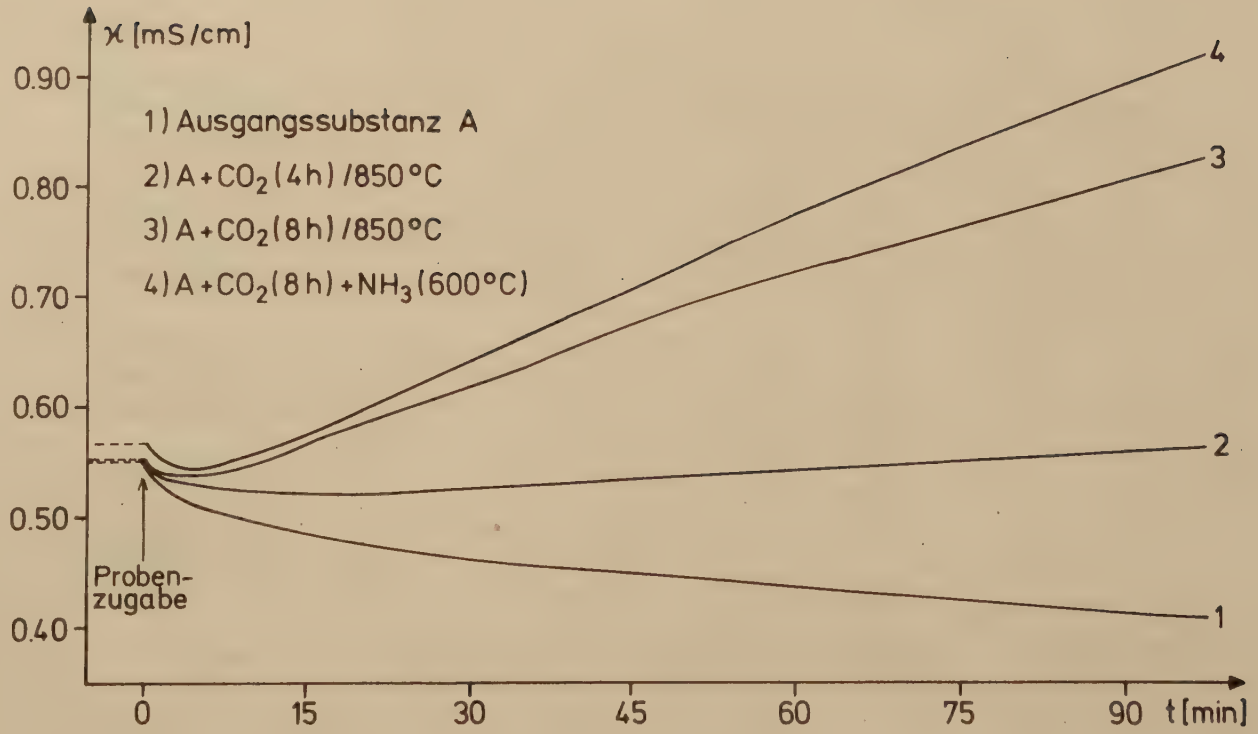


Abb. 19 Katalytische Aktivität des Kohlenstoffs aus verkoktem (bei 800°C) Anionenaustauschers nach verschiedenen Nachbehandlungen

Wie die Tabelle 35 zeigt, enthält der aus dem Anionenaustauscher III (Probe 1) dargestellte Kohlenstoff nach der Verkokung relativ viel Stickstoff, wenn man mit Aktivkohlen und Rußen vergleicht; er besitzt eine spezifische Oberfläche von ca. 100 m^2/g. Trotz des Stickstoffgehalts besaß das Verkokungsprodukt keine katalytische Aktivität. Wahrscheinlich liegt der gesamte Stickstoffgehalt in Form der inaktiven Stickstoff-Verbindungen vor, oder die aktiven Zentren sind unzugänglich. Die Leitfähigkeitskurve (Abb. 19) zeigte nach der Probenzugabe (Nr. 1) eine langsame Abnahme der Leitfähigkeit, was auf einer reinen Adsorption der schwefligen Säure beruhen dürfte. Möglicherweise hat das Material nur extrem enge Poren. Der verkokte Anionenaustauscher wurde so dann durch partielle Verbrennung im CO_2-Strom aktiviert. Bei einem Abbrand von 10% und ca. 4 Stunden bei 850°C erreichte die spezifische Oberfläche eine Größe von 390 m^2/g. Der Stickstoffgehalt blieb dabei konstant.

Nach dieser Behandlung trat bei der Aktivitätsmessung eine stärkere Abnahme der Leitfähigkeit als bei Rußen auf, die aber langsam durch die Leitfähigkeitszunahme abgelöst wurde. Die Induktionszeit bis zum Start der Oxidation war ungewöhnlich groß, sie betrug ca. 30 Minuten, was auf eine langsame Diffusion der Säure in die Poren zurückzuführen ist.

Eine längere Aktivierungszeit (ca. 8 Stunden) (Probe Nr. 3 in der Tabelle 35) verursachte eine beträchtliche Abkürzung der Induktionsperiode (ca. 5 Minuten) und eine stärkere Zunahme der Aktivität.

Wurde diese Probe nach dem Auswaschen wieder verwendet, so ging die Aktivität auf die Hälfte zurück und die Induktionszeit betrug ca. 25 Minuten. Auch bei dieser zweiten Messung trat bei der Probenzugabe das Minimum auf.

III.12. Methanol-Oxidation

Es ist bekannt, daß sich Methanol in Gegenwart von TiO_2 zu Formaldehyd photooxidieren läßt (73). Bei Bestrahlung von TiO_2 mit Licht (Wellenlänge unter 380 nm) werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angehoben. Die so photochemisch erzeugten positiven Löcher greifen Oberflächenhydroxylgruppen unter Bildung von OH-Radikalen an, die ihrerseits den Alkohol oxidieren (74).

In diesem Kapitel wird die katalytische Aktivität von Kohlenstoff bei der Oxidation von Methanol in Anwesenheit von Sauerstoff untersucht. Im Gegensatz zu TiO_2 bedarf der Kohlenstoff keiner Belichtung um O_2^--Ionen zu bilden. Wie weiter vorn dargestellt wurde, ist anzunehmen, daß auf der Kohlenstoff-Oberfläche intermediär O_2^--Ionen gebildet werden. Die O_2^--Ionen, die sich beim Elektronenübergang auf physisorbierte Sauerstoff-Moleküle bilden, können die Methanol-Oxidation einleiten. Folgendes Schema wäre denkbar:

$$O_{2\ ads} \xrightarrow{+e^-} O_{2\ ads}^- \xrightarrow{+e^-} 2O_{ads}^-$$

$$O_{ads}^- + CH_3OH \longrightarrow OH^- + {}^{\bullet}CH_2OH$$

$${}^{\bullet}CH_2OH \longrightarrow e^- + H^+ + CH_2O$$

$$e^- + \oplus\text{Katalysator} \longrightarrow \text{Katalysator}$$

III.12.1. Versuchsbeschreibung

Es wurden ca. 50 mg Kohlenstoff in 10 ml Methanol unter Sauerstoffatmosphäre ca. 15 Stunden (± 1/4 Stunde) im Dunkeln geschüttelt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und die Formaldehyd-Konzentration spektralphotometrisch bestimmt.

III.12.2. Photometrische Bestimmung von CH_2O

Der gebildete Formaldehyd läßt sich nach Reaktion mit Chromotropsäure photometrisch bestimmen (75).

Arbeitsvorschrift: 1,0 ml Analysenlösung wird mit 1,0 ml Chromotropsäurelösung (200 mg/ 50 ml) versetzt. Dann wird mit 81% H_2SO_4 (3 Teile H_2SO_4 konz. + 1 Teil H_2O) auf 10 ml aufgefüllt. Im Wasserbad wird 30 Minuten auf 60°C erwärmt. Nach 30 Minuten Abkühlen wird in 1 cm Küvetten gegen Wasser bei 570 nm die Extinktion gemessen. Die Messungen wurden mit einem Spektralphotometer Perkin Elmer 555 durchgeführt.

Die Tabelle 36 faßt die Ergebnisse zusammen.
Die verschiedenen Kohlenstoff-Proben zeigten eine voneinander abweichende Aktivität bei gleicher Reaktionszeit. Dabei erwiesen sich die mit Ammoniak behandelten Aktivkohlen als aktiv, insbesondere der mit Ammoniak bei 600°C behandelte Anthralur. In diesem Fall wird der adsorbierte Sauerstoff seinen Elektronenbedarf zur Bildung von O_2^--Ionen vermutlich durch den chemisorbierten Stickstoff decken, der in den Kohlenstoffschichten eingebaut ist. z.B.

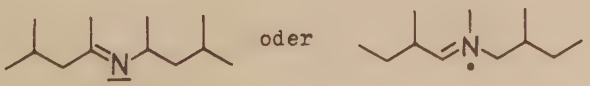


Tabelle 36

Katalytische Aktivität der Aktivkohlen und Ruße bei der Methanol-Oxidation

Katalysator	spezif. OF (m^2/g)	N-Gehalt (mMol/g)	Einwaage (g)	Methanol-volumen(ml)	$\frac{\mu Mol\ CH_2O}{ml}$	$\frac{\mu Mol\ CH_2O}{g \cdot h}$
Cor. extr.	89	0,22	0,04966	10	0,083	0,139
Cor. extr. HCN/800°C/1h	92	2,68	0,04943 0,05030	10 10	0,052 0,061	0,088 0,101
Cor. extr. NH_3/900°C/3h	651	2,35	0,05087	10	0,156	0,256
Anthr. extr.	684	0,69	0,05128 0,05023	10 10	0,205 0,193	0,333 0,320
Anthr. extr. HCN/900°C/1h	262	3,05	0,05005	10	0,367	0,611
Anthr. extr. NH_3/900°C/3h	1295	1,19	0,04916 0,05044	10 10	2,26 2,39	3,831 3,949
Epon. extr.	763	0,21	0,05111	10	0,068	0,111
Epon. extr. NH_3/600°C/1/2h	770	0,83	0,04975	10	0,612	1,025
Epon. extr. NH_3/900°C/1/2h	1057	2,81	0,04986	10	0,566	0,946

III.13. Versuche zur Oxidation anderer organischer Verbindungen

Es wurde durch Leitfähigkeitsmessungen die Einwirkung von Sauerstoff auf eine wässrige Formaldehyd-Lösung bei 25°C und in Gegenwart von Kohlenstoff verfolgt. Als Katalysator wurde Anthralur extr. 700°C/Vakuum verwendet, aus dem Grund, daß sich diese vorbehandelte Aktivkohle als guter Katalysator bei der Oxidation von Oxalsäure erwies. Die Formaldehyd-Lösung hatte eine Leitfähigkeit von 5 μSiem./cm. (Zum Vergleich entsalztes Wasser ca. 1,5 μSiem./cm). Nach der Probenzugabe trat eine Abnahme der Leitfähigkeit auf 3μSiem./cm auf, sowohl in Sauerstoff- als auch in Stickstoffatmosphäre. Das deutet auf ein reines Adsorptionsphänomen. Erst nach 3 Tagen unter Sauerstoff wurde eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit festgestellt.

Es wurde die Oxidation einer wässrigen Ameisensäure-Lösung mit Sauerstoff versucht, mit der gleichen Versuchsanordnung, die bei der Oxidation von Oxalsäure verwendet wurde. Als Katalysator diente Anthralur extr., + NH_3/900°C/3h. Die Ameisensäure-Lösung wurde auf 20°C bzw. 30°, 50°, 70°C und die $Ba(OH)_2$-Lösung auf 25°C thermostatisiert. Nach der Kohlenstoffzugabe wurde keine Änderung der Leitfähigkeit festgestellt. Wenn die Ameisensäure-Lösung über 70°C gehalten wurde, nahm die Leitfähigkeit in dem Absorptionsgefäß ab, unabhängig davon ob Kohlenstoff anwesend war oder nicht. Ameisensäure ist aus der wässrigen Lösung ab 70°C flüchtig, das Azeotrop siedet bei 77°C. Offenbar ist Ameisensäure in die $Ba(OH)_2$-Lösung gelangt und dadurch nahm die Leitfähigkeit ab.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

In der hier vorliegenden Arbeit wurde versucht die katalytische Aktivität (bezogen auf die Masseeinheit und auf die Oberfläche des Kohlenstoffs) von Rußen und von Aktivkohlen bei der Oxidation mit Sauerstoff von schwefliger Säure, von Oxalsäure und von Methanol durch unterschiedliche Vorbehandlungen der Kohlenstoffproben zu beeinflussen.

1. Oxidation von schwefliger Säure

1.1. Im allgemeinen zeigten die extrahierten Ruße (Anacarbon, CK 3 und Corax 3) keine katalytische Aktivität im Gegensatz zu den Aktivkohlen (Eponit extr., Anthralur extr.), bei denen eine gewisse Aktivität festgestellt wurde.

1.2. Eine thermische Behandlung des Kohlenstoffs im Vakuum oder unter Inertgas beeinflußt die katalytische Aktivität der Proben. Der Ruß CK 3 wurde nach der thermischen Behandlung bei 1100°C aktiv. Bei der Aktivkohle Eponit nahm die katalytische Aktivität nach der thermischen Behandlung in dem Temperaturbereich 600° - 1300°C zu. Bei 1100°C trat ein Maximum auf. Diese katalytische Aktivität der Kohlenstoffe wurde auf eine strukturelle Änderung zurückgeführt.

1.3. Die Verkokung der Aktivkohle Eponit bei 1500°C verursachte eine Verminderung der spezifischen Oberfläche und entsprechend der katalytischen Aktivität. Es ist anzunehmen, daß beim Verkoken die Körner zusammenwachsen und daß Poren verschwinden. Das ruft eine Abnahme der N_2-Adsorption bei 77°K hervor.

1.4. Der Ruß Corax 3 wurde an der Luft oder im Sauerstoffstrom oxidiert. Die Behandlung verursachte eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch die partielle Verbrennung der Probe. Zugleich entstehen saure Oberflächenoxide. Bei der Oxidation im Sauerstoffstorm wurde bei gleicher Reaktionstemperatur die Oberfläche größer als bei der Oxidation

an Luft, obwohl die Reaktionszeit viel kleiner war. Die Behandlung brachte keine Zunahme der katalytischen Aktivität.

1.5. Die nachträgliche thermische Behandlung der oxidierten Ruße verursachte eine starke Zunahme der katalytischen Aktivität (um den Faktor 10). Die spezifische Oberfläche nahm dabei um größenordnungsmäßig 10% zu. Wahrscheinlich wurden durch die thermische Zersetzung der Oberflächenoxide einige blockierte Mikroporen frei. Die starke Zunahme der katalytischen Aktivität ist ein Beweis, daß saure Oberflächenoxide inhibierend wirken.

1.6. Ruße und Aktivkohlen enthalten nur wenig Stickstoff. Der Stickstoff-Gehalt von Rußen ist ca. 0,3% und der von Aktivkohlen ca. 1%.

1.7. Die Behandlung der Kohlenstoffoberfläche mit stickstoffhaltigen Gasen (HCN, NH_3, CH_3NH_2) bei erhöhter Temperatur steigerte die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe. Der Stickstoffgehalt nahm dabei stark zu.

1.8. Der Ruß Corax 3 wurde mit Cyanwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen belegt. Die katalytische Aktivität nahm in dem Temperaturbereich 800° - 900°C um einen Faktor 20 zu. Der Stickstoffgehalt stieg von 0,3% auf 3,8%. Es ist anzunehmen, daß Cyanwasserstoff an der Kohlenstoffoberfläche additiv gebunden wird und daß unter Abspaltung von Wasserstoff pyridinartige Stickstoff-Verbindungen entstehen, die die katalytische Aktivität der Probe stark beeinflussen.

1.9. Die mit Cyanwasserstoff behandelten Ruße (Corax 3, CK 3) zeigten bei der zweiten und dritten Aktivitätsmessung eine unveränderte Aktivität. Der Stickstoffgehalt und die spezifische Oberfläche hatten nach der dritten Messung nur wenig abgenommen.
Auffallend war, daß bei der mit Cyanwasserstoff behandelten Akitkohle Anthralur die katalytische Aktivität bei

der dritten Messung stark zurückging, obwohl der Stickstoffgehalt nur um 0,1% sank. Die spezifische Oberfläche nahm um 15% ab. Als mögliche Erklärung käme in Betracht, daß bei der Aktivkohle adsorbierte HSO_4^--Ionen Eingänge zu Mikroporen blockieren. Ähnliches Verhalten zeigte die mit Cyanwasserstoff behandelte Aktivkohle, wenn sie vor dem Katalyseexperiment mit Salzsäure gewaschen wurde.

1.10. Die katalytische Aktivität der Kohlenstoffproben ist nicht von der Menge, sondern von der Art der in der Oberfläche enthaltenen Stickstoff-Verbindungen abhängig. Oxidierte Ruße nahmen bei der Cyanwasserstoffbehandlung fast die gleiche Stickstoffmenge auf wie der Ruß ohne vorherige Oxidation. Die katalytische Aktivität der oxidierten Probe war aber nach der Cyanwasserstoffbehandlung bei 900°C wesentlich größer als die Aktivität bei dem mit Cyanwasserstoff behandelten nicht oxidierten Ruß. Es ist anzunehmen, daß durch die hergestellten Poren die Kristallite im Innern der Körnchen zugänglich sind und die Konzentration an pyridinartigen Stickstoffverbindungen zugenommen hat.

1.11. Die Behandlung mit Cyanwasserstoff verursachte bei der Aktivkohle Anthralur und bei dem oxidierten Ruß Corax 3 eine Abnahme der Stickstoffadsorption bei 77°K. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß chemisorbierter Cyanwasserstoff die Mikroporen blockierte.

1.12. Die Oberfläche von Kohlenstoffen wurde mit Ammoniak bei 600° und 900°C und bei verschiedenen Reaktionszeiten belegt. Die Chemisorption von Stickstoff erfolgte an Eponit rasch. Nach 15 Minuten Begasung bei 600°C stieg der Stickstoffgehalt von 0,3 auf 1% und bei 900°C auf 4%. Bereits nach 15 Minuten war die katalytische Aktivität stark gestiegen, bei längeren Reaktionszeiten nahm sie nur noch langsam zu.

1.13. Bei der Behandlung von Kohlenstoff mit Ammoniak stieg der Stickstoffgehalt am Kohlenstoff mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gases bei gleicher Temperatur und gleicher Zeit.

1.14. Die nachträgliche thermische Behandlung bei 900°C des mit Ammoniak behandelten Eponit bewirkte eine starke Zunahme der katalytischen Aktivität. Parallel nahm bei der Behandlung der Stickstoffgehalt stark ab. Es ist denkbar, daß die Zunahme der katalytischen Aktivität auf einer Umwandlung der Stickstoff-Oberflächenverbindungen zurückführbar ist.

1.15. Die Oberfläche einer Aktivkohle (Eponit) und eines Rußes (Corax 3) wurden durch Methylamin-Begasung bei verschiedenen Temperaturen mit Stickstoffverbindungen belegt. Die Aktivkohle nahm wesentlich mehr Stickstoff (ca. 2,8%) auf als der Ruß (1,4%). Als geeignete Temperatur für die Behandlung erwies sich 900°C

1.16. Die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe nahm nach der Methylamin-Behandlung stark zu. Freies Methylamin zersetzt sich ab 550°C hauptsächlich (ca. 80%) in Cyanwasserstoff und Wasserstoff, der Rest in Ammoniak und Methan. Offensichtlich entstanden bei der Methylamin-Behandlung ähnliche Verbindungen wie bei der Einwirkung von Ammoniak oder Cyanwasserstoff.

1.17. Nach der Methylamin-Behandlung nahm die spezifische Oberfläche bei der Aktivkohle Anthralur um 20% ab. Es ist möglich, daß die Mikroporen von Cyanwasserstoff (als Zersetzungsprodukt von Methylamin) oder durch Abscheidung von Kohlenstoff (aus der Pyrolyse von Methan) blockiert wurden.

1.18. Die Begasung der stickstoffhaltigen Kohlenstoffe mit Butan bei 900°C und bei kurzer Zeit verursachte eine starke Abnahme der spezifischen Oberfläche und der katalytischen Aktivität, was auf eine Bedeckung der Ober-

fläche mit einer neugebildeten Kohlenstoffschicht durch die thermische Zersetzung von Butan zurückgeführt wurde. Ähnlichen Effekt hatte die gleichzeitige Einwirkung von pyrolytisch zersetztem Ammoniak und Butan.

1.19. Adsorption von Cu-Phthalocyanin auf der Oberfläche des des Rußes Corax 3 steigert die Aktivität beträchtlich. Die Aktivität des Katalysators nahm nach der 3. Messung ab, war aber immer noch groß im Vergleich zu der des ursprünglichen Rußes.

1.20. Zusätze von Fremdstoffen zu der Lösung der schwefligen Säure (Propanol, iso-Propanol, Aceton, Glucose, p-Nitrophenol und Nitrobenzol) beeinflussen die katalytische Aktivität des Katalysators. Alle Stoffe hatten einen vergiftenden Einfluß. Dieser hemmende Einfluß dürfte auf die Blockierung der aktiven Oberfläche durch Adsorption zurückzuführen sein.

1.21. Zusätze von Propanol wirkten etwas stärker als solche von Aceton. Es ist denkbar, daß physisorbierte und aktivierte Sauerstoffmoleküle die Oxidation dieser Verbindungen einleiten können. Das heißt, im Oxidationsmechanismus konkurrieren die Alkohole mit HSO_3^--Ionen oder SO_2 um die aktivierte Sauerstoffspezies. Alkohole sind leichter zu oxidieren als Ketone; daher wirkte Propanol stärker als Aceton.

1.22. Aus stickstoffhaltigen Polymeren wurde Kohlenstoff hergestellt. Er enthielt ca. 2% Stickstoff und besaß eine Oberfläche von ca. 100 m^2/g. Bei der Oxidation von schwefliger Säure zeigte er keine katalytische Aktivität. Nach der Behandlung mit CO_2 und Ammoniak wurde die Probe aktiv. Sie zeigte im Vergleich mit Rußen eine lange Induktionsperiode.

2. Oxidation von Oxalsäure

Die Oxidation organischer Stoffe verläuft viel langsamer als die von SO_2, wie Versuche zur katalytischen Oxidation von Oxalsäure ergaben.

2.1. Ruße waren bei der Oxidation von Oxalsäure inaktiv. Nach der Ammoniak-Behandlung waren die Aktivkohlen wesentlich aktiver geworden.

2.2. Zusatz von NO_3^--Ionen wirkte bereits bei kleiner Konzentration (0,2 mMol/l) vergiftend.

3. Oxidation von Methanol

Bei der Methanol-Oxidation zeigte von allen untersuchten Kohlenstoffen Anthralur eine gewisse Aktivität. Die mit Ammoniak oder mit Cyanwasserstoff behandelten Kohlenstoffe (Anthralur, Eponit, Corax 3) erwiesen sich als aktiv. Anthralur nach der Ammoniak-Behandlung war der aktivste Katalysator.

V. Diskussion der Ergebnisse

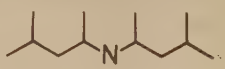
Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ergibt sich, daß die untersuchten Aktivkohlen im Gegensatz zu den Rußen eine gewisse Aktivität bei einigen Oxidations-Reaktionen mit Sauerstoff aufweisen.

Durch die thermische Behandlung bei erhöhter Temperatur oder durch die Begasung mit stickstoffhaltigen Gasen im Temperaturbereich 600° - 900°C werden auch die Ruße aktiv und bei den Aktivkohlen steigert sich die katalytische Aktivität erheblich.

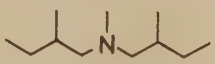
Es ist anzunehmen, daß die Steigerung der katalytischen Aktivität nach der thermischen Behandlung in Zusammenhang mit einer strukturellen Änderung des Kohlenstoffs steht. Auffallend ist, daß nach der thermischen Behandlung oberhalb 1100°C die katalytische Aktivität zurückgeht.

Es ist anzunehmen, daß durch die Behandlung mit stickstoffhaltigen Gasen (HCN, NH_3, CH_3NH_2) bei erhöhter Temperatur Stickstoffatome auf der Kohlensoffoberfläche chemisorbiert und zum Teil in den Kohlenstoffschichten eingebaut werden. Dadurch wird offenbar die sauerstoffübertragende Wirkung des Kohlenstoffs begünstigt, d.h. die chemisorbierten Stickstoffatome geben dem physisorbiertem Sauerstoff Elektronen ab unter Bildung von O_2^--Ionen oder anderen aktiven Spezien, die in den Mechanismus der Oxidations-Reaktionen eingreifen.

Anscheinend wird bei der Cyanwasserstoff-Behandlung Cyanwasserstoff auf der Kohlenstoffoberfläche bei erhöhter Temperatur additiv gebunden und unter Abspaltung von Wasserstoff entstehen pyridinartige Stickstoffverbindungen



und vielleicht auch Verbindungen des Typs



die die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe erhöhen.

Die katalytische Aktivität bei der Oxidation der schwefligen Säure ist nach der Cyanwasserstoff-Behandlung ungefähr gleich groß wie nach der Ammoniak-Behandlung bei 900°C.

Ähnliche Stickstoffverbindungen könnten entstehen, wenn der Kohlenstoff mit Ammoniak behandelt wird (25). Ammoniak zersetzt sich an der Oberfläche bei höherer Temperatur, wobei Intermediäre wie Ĥ, NH_2, NH,,N auftreten können, die die Kohlenstoffoberfläche angreifen. Bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Kohlenstoff bei 900°C entstehen Dicyan und Cyanwasserstoff, wodurch ein beträchtlicher Gewichtsverlust und eine erhebliche Vergrößerung des Stickstoff-Adsorptionsvermögens verursacht werden.

Im Gegensatz dazu bleibt nach der Cyanwasserstoff-Behandlung bei Rußen die spezifische Oberfläche fast unverändert, bei der Aktivkohle nimmt sie sogar stark ab. Offensichtlich werden die Mikroporen von chemisorbiertem Cyanwasserstoff blockiert.

Offensichtlich hängt die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe nicht von der Stickstoffmenge, sondern von der Art der Stickstoffverbindungen ab. Diese Annahme wird von der Tatsache unterstützt, daß die katalytische Aktivität nach der thermischen Behandlung von stickstoffhaltigem Eponit bei 900°C steigt, obwohl ein Teil des Stickstoffgehalts verloren geht. Es ist denkbar, daß die Zunahme der katalytischen Aktivität auf einer Umwandlung der Oberflächen-Stickstoffverbindungen in aktive Verbindungen beruht.

Die Behandlung mit Methylamin bei erhöhter Temperatur führt zu einer ähnlichen Zunahme der katalytischen Aktivität der Kohlenstoffe. In diesem Fall tritt kein bedeutender Gewichtsverlust bei 900°C auf, im Gegensatz zur Behandlung mit Ammoniak bei der gleichen Temperatur. Die spezifische Oberfläche nimmt ab. Methylamin zersetzt sich ab 550°C in Cyanwasserstoff, Wasserstoff, Ammoniak und Methan, d.h. bei der Behandlung mit Methylamin wird der Kohlenstoff gleichzeitig mit Cyanwasserstoff

und mit Ammoniak behandelt. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche kann auf die Blockierung von einigen Mikroporen oder auf die Neubildung einer Kohlenstoffschicht aus der Pyrolyse von Methan zurückgeführt werden. Ähnliche Ergebnisse ergeben sich, wenn der Kohlenstoff mit Ammoniak und Butan gleichzeitig behandelt wird.

Werden die Kohlenstoffe bei einer zweiten und dritten Aktivitätsmessung eingesetzt, findet man fast immer eine Abnahme der katalytischen Aktivität; gleichzeitig nehmen der Stickstoffgehalt etwas und die spezifische Oberfläche stärker ab. Die Abnahme des Stickstoffgehalts könnte darauf beruhen, daß auch der Kohlenstoff selbst oxidativ angegriffen wird. Es wurde gefunden, daß Aktivkohlen, allerdings in einem alkalischen Milieu, mit Sauerstoff langsam Carbonat bilden (76). Die Abnahme der spezifischen Oberfläche, oder genauer der Stickstoff-Adsorption, könnte auf der Blockierung von Mikroporen durch adsorbierte HSO_4^--Ionen beruhen, die die basischen Oberflächenoxide neutralisieren. Bei den nicht-porösen Rußen wurde keine Abnahme der spezifischen Oberfläche nach den Messungen beobachtet. Die Abnahme des ursprünglichen Porenvolumens reicht bei der Aktivkohle allein nicht aus, die starke Aktivitätsabnahme zu erklären.

Die Oxidation der schwefligen Säure verläuft viel schneller als die von Oxalsäure und von Methanol. Es war bereits früher gefunden worden (50), daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel des Sauerstodruckes ist. Das deutet darauf hin, daß am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion eine O_1-Spezies beteiligt ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß aus O_2^- mit einem weiteren Elektron $2O^-$ entstehen. Im sauren Milieu der Reaktion bildet O^- das OH-Radikal. In der Literatur finden sich Hinweise auf die Geschwindigkeitskonstanten k der bimolekularen Reaktionen von $OH^\bullet$ mit verschiedenen reduzierenden Molekülen und Ionen:
für $OH^\bullet + HSO_3^-$ ist k 26mal größer als für $OH^\bullet + CO_3^{2-}$ ($k=2{,}0 \cdot 10^8$ $lmol^{-1}s^{-1}$ bei pH 10,7 (77)), d.h. $k = 5{,}2 \cdot 10^9$ $lmol^{-1}s^{-1}$,

für $OH^{\bullet}$ + MeOH errechnet sich k aus der Literatur zu k = 7,5 $\cdot 10^8$ $lmol^{-1}s^{-1}$ bei pH = 9 (78) oder k = $4{,}6 \cdot 10^8$ $lmol^{-1}s^{-1}$ (77), für $OH^{\bullet}$ + $C_2O_4^{2-}$ zu k = $5{,}9 \cdot 10^6$ (pH = 9) (78).

Die Beobachtungen über die relativen Oxidationsgeschwindigkeiten bei den Katalyseversuchen stehen in Einklang mit den beschriebenen Reaktionsgeschwindigkeiten des OH-Radikals.

Literatur

(1) F.Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Urban und Schwarzenberg, 3. Auflage, München-Berlin (1963), Bd. 14, S.793

(2) B.E.Warren, J.Chem.Phys. 2, 551 (1934)

(3) R.Hosemann, J.Polymer S.C.I. Sypposium Nr. 50, 265 (1951)

(4) R.Hosemann, B.Müller, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1970 Vol. 10, S. 273

(5) J.R.Townsend, S.Ergun, Carbon 6, 19 (1968)
S.Ergun, Carbon 6, 141 (1968)

(6) W.Ruland, Acta Cryst. 18, 992 (1965)

(7) R.D.Heidenreich, W.M.Hess,L.L.Bau, J.Appl.Crystallogr. 1, 1, (1968)

(8) P.A.Marsh,A.Voet, T.J.Mullens, L.D.Price, Rubber Chem. Technol. 43, 470 (1970)

(9) U.Hofmann, A.Ragoß, F.Sinkel, Kolloid-Z. 96, 231 (1941)
U.Hofmann, M.von Ardenne, Z.physik. Chem. (B) 50, 1 (1941)

(10) H.P.Boehm, Farbe und Lacke 79, 419 (1973)

(11) A.J.Lindsay, M.A.Phillips, D.S.Wilkinson, Chem. and Ind. 1958, 1365

(12) F.Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Urban und Schwarzenberg, München-Berlin (1957), Bd. 9, S. 800

(13) G.Ruess, W.Ruston, Monatsh.Chem. 78, 193 (1948)

(14) H.P.Boehm, G.Bewer, Proc. 4th London Internat.Carbon & Graphite Conf. (1974), S. 344

(15) G.Bewer, Dissertation, Universität München (1975)

(16) E.Papirer, E.Guyon, Carbon 16, 127 (1978)

(17) H.P.Boehm, E.Diehl, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.phys.Chem. 66, 642 (1962)

(18) H.P.Boehm, E.Diehl, W.Heck, R.Sappok, Angew.Chem. 76, 742 (1964)

(19) M.Voll, Dissertation, Universität Heidelberg (1967)
(20) M.Voll, H.P.Boehm, Carbon 9, 481 (1971)
(21) R.Kurth, B.Tereczki, H.P.Boehm, Extended Abstracts, 15th Bienn.Conf.on Carbon, Philadelphia (1981), S. 244
(22) P.H.van der Ley, J.P.Wibaut, Rec.Trav.chim. 51, 1144 (1932)
(23) U.Hofmann, G.Ohlerich, Angew.Chem. 62, 16 (1950)
(24) M.Studebaker, Rubber Age 80, 661 (1957)
(25) B.Tereczki, Dissertation, Universität München (1979)
(26) N.C.Jones, J.Phys.Chem. 33, 1415 (1929)
(27) U.Hofmann, Z.angew.Chem. 44, 841 (1931)
(28) U.Hofmann, W.Lemcke, Z.anorg.allg.Chem. 208, 194 (1932)
(29) H.P.Boehm, A.Clauss, U.Hofmann, Z.anorg.allg.Chem. 290, 35 (1957)
(30) R.N.Smith, A.J.Miles, S.F.Watkins, Trans.Faraday Soc. 62, 2553 (1966)
(31) B.R.Puri, K.C.Kalra, Carbon 9, 313 (1971)
(32) E.K.Rideal, W.M.Wright, J.Chem.Soc. 127, 1347 (1925); 1926, 1813; 1926, 3182
(33) R.Kurth, Dissertation, Universität München (1979)
(34) Datenblätter von der Firma DEGUSSA, ASTM S. 300 (1967)
(35) J. Inczédy, Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern, Verlag der ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest (1964)
(36) E.Blasius, Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Die chemische Analyse, Band 46, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1958
(37) S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.Am.Chem.Soc. 60, 309 (1938)
(38) S.Brunauer, L.S.Deming, W.S.Deming, E.Teller, J.Am.Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
(39) R.Haul,G.Dümbgen, Chem.-Ing.-Techn. 32, 349 (1960)
(40) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd. 2 Analytische Methoden S. 238, Gerog Thieme Verlag, Stuttgart 1953
(41) Handbuch der analytischen Chemie, III Quantitative Analyse, Bd. IV aα, Elemente der vierten Hauptgruppe, Springer-Verlag, Berlin u.a. 1967

(42) I.A.Makolkin, Z.H.Davydova, J.Appl.Chem. USSR 35, 1432 (1962)
(43) T.K.Sherwood, E.R.Gilliland, Ind.Eng.Chem. 52, 601 (1960)
(44) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage Nr. 14 Kohlenstoff Teil D 1 Verbindungen S. 45, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1971
(45) A.King, J.Chem.Soc., London 1937, 1489
(46) R.P.Linstead, J.Chem.Soc. 1934, 1016
(47) J.M.Robertson, I.Woodward, J.Chem.Soc. 1937,219
(48) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage Kupfer, Lfg. 1, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1958), S. 253
(49) R.Kurth, Diplomarbeit, Universität München (1974)
(50) M.Zuckmantel, R.Kurth, H.P.Boehm, Z.Naturf. 34b, 188 (1979)
(51) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage Nr. 30 Barium Ergänzungsband, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1960) S. 293
(52) W.Heck, Dissertation, Universität Heidelberg (1966)
(53) D.Rivin, Rubber Chem. and Technol. 44, 307 (1971)
(54) E.Berl, L.Reinhardt, Z.phys. Chem. 166, 81 (1933)
(55) U.Hofmann, D.Wilm, Z.Elektrochem. 42, 504 (1936)
(56) U.Hofmann, A.Ragoss, G.Rüdorff, R.Holst, W.Ruston, G.Ruess, A.Russ, Z.anorg.allg.Chem. 255, 195 (1947)
(57) H.P.Boehm, B.Tereczki, K.Schanz, in: Adsorption at the gas-solid and the liquid-solid interface (Hg.J.Rouquerol u. K.S.W. Sing). Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1982) S. 395
(58) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie Nr. 4 Stickstoff, Verlag Chemie-Berlin, S. 353 (1936)
(59) J.Jolley, J.Chem.Soc. 1934, 1957
(60) H.J.Emeléus, L.Jolley, J.Chem.Soc. 1935, 929
(61) D'Ans.-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 2, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, S. 647 (1964)
(62) H.Jahnke, M.Schönborn, G.Zimmermann, Topics in Current Chem. 61, 133 (1976)
(63) R.Jasinski, Nature 201, 1212 (1964)
(64) R.Jasinski, J.Elektrochem.Soc. 112, 526 (1965)
(65) H.Jahnke, M.Schönborn, Compt. Rend. III Journées Inter-

nationales d'Etude des Piles a Combustible, Brüssel (1969), S. 60
(66) F.Beck, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 77, 355 (1973)
(67) H.Eckert, Y.Kiesel, Angew.Chem. 93, 477 (1981)
(68) H.Hock, H.Kropf, J.prakt.Chem. 9, 173 (1959)
(69) V.A.Garten, D.E.Weiss, Rev.Pure Appl.Chem. 7, 69 (1957)
(70) E.Fitzer, A.K.Fiedler, D.J.Müller, Chem.Ing.Techn. 43, 923 (1971)
(71) M.Heym, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, (1973)
(72) B.Rand, R.Robinson, Carbon 15, 257 (1977)
(73) J.Steinle, Dissertation, Universität München (1974)
(74) S.R.Morrison, J.Chem.Phys. 47, 1543 (1967)
(75) M.Kamel, R.Wizinger, Helv.Chim.Acta 43, 594 (1960)
(76) G.Mair, Diplomarbeit, Universität München, (1982)
(77) G.E.Adams, J.W.Boag, B.D.Michael, Trans.Faraday Soc. 61, 1417 (1965)
(78) I.Kraljik, C.N.Trumbore, J.Am.Chem.Soc. 87, 2547 (1965)

Lebenslauf

12. Juli 1952	geboren in San Cristóbal, Venezuela
1958 - 1964	Volksschule Colegio Rufino Blanco Fombona
1964 - 1969	Gymnasium Liceo Simón Bolivar
1970 - 1976	Studium an der "Universidad de los Andes" Fachrichtung Chemie
Jan. - Dez. 1976	Diplomarbeit an der "Universidad de los Andes" unter der Anleitung von Prof.V.Sagredo
1977 - 1978	Instructor-Dozent an der "Universidad Nacional Experimental del Táchira", Departemento de Química
1979	Sprachlehrgänge am Goethe-Institut (Passau, Göttingen)
März 1980	Zulassungsprüfung an der Universität München
Mai 1980	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter Leitung von Prof.Dr.H.P.Boehm am Institut für anorganische Chemie der Universität München
Juni 1981	Anerkennungsprüfung des Diplomabschlusses für Deutschland (Promotionsvorprüfung)